



TU Clausthal

Masterarbeit

Grundlagen und Technologien zur Primärgewinnung von Lithium und der Rückgewinnung aus Altbatterien

Dennis Gellenbeck

angefertigt am

Institut für Metallurgie
Robert-Koch-Str. 42
38678 Clausthal-Zellerfeld

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

Technische Universität Clausthal

Datum:	14. April 2021
Studiengang:	Umweltverfahrenstechnik und Recycling
Matrikelnummer:	404673
Betreuer und Erstgutachter:	PD Dr. rer.nat.habil. Jens Wendelstorf
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann
DOI:	10.21268/20210308-0

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht wurden, und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Des Weiteren erkläre ich, dass ich mit der öffentlichen Bereitstellung meiner Abschlussarbeit in der Instituts- und/oder Universitätsbibliothek einverstanden bin.

Ort, Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Lithium	2
2.1	Eigenschaften	2
2.2	Nutzung	3
3	Primärproduktion von Lithium	5
3.1	Gewinnung aus Salzseen	7
3.2	Gewinnung aus Mineralen	10
3.3	Andere Gewinnungsmöglichkeiten	12
4	Batteriesysteme	14
5	Industrielle Recyclingverfahren	18
5.1	Deaktivieren	21
5.2	Zerkleinern und Fraktionieren	22
5.2.1	Accurec	23
5.2.2	Retriev	24
5.2.3	Recupyl/TES-AMM	25
5.2.4	LithoRec	26
5.3	Pyrometallurgische Behandlung	27
5.3.1	Umicore	27
5.3.2	Accurec	29
5.4	Hydrometallurgische Behandlung	30
5.4.1	Recupyl/TES-AMM	30
5.4.2	Retriev	31
5.4.3	LithoRec	32
5.4.4	Umicore	33
5.5	Hydrometallurgische Schlackebehandlung	34
5.5.1	Accurec	34
5.5.2	Umicore	34
6	Zukünftige Recyclingverfahren	36
6.1	OnTo	36
6.2	Battery Resources	37
6.3	Retriev	38
6.4	Aalto University	39

7 Vergleich der Recyclingverfahren	41
8 Fazit und Ausblick	43
Abbildungsverzeichnis	45
Tabellenverzeichnis	46
Anhang	47
Literatur	49

1 Einleitung

Die Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) prägt unsere technologische Gegenwart in großem Maße. Der Siegeszug elektronischer Geräte wie dem Handy oder dem Laptop in unserem Alltag wurde durch die hohe Energiedichte und Langlebigkeit dieses Batterietyps maßgeblich beschleunigt. Die kürzliche Vergabe des Nobelpreises an drei Mitentwickler der LIB unterstützt dieses Argument. Die Bedeutung der LIB wird auch in Zukunft nicht abnehmen. Durch die Elektrifizierung des Verkehrs steigt die Nachfrage stetig weiter. Roskill, ein führender Marktanalyst für kritische Materialien, geht in seiner aktuellen Vorhersage [1] für den LIB-Markt von einer Verzehnfachung der Produktionskapazitäten von ca. 200 $\frac{GWh}{a}$ für das Jahr 2018 [2] auf ca. 2000 $\frac{GWh}{a}$ für das Jahr 2029 aus.

Vor der Massenproduktion von LIB war die Keramik- und Glasindustrie der größte Verbraucher von Lithiumverbindungen. Weitere Anwendungsgebiete sind unter anderem die Verwendung für Schmierfette und für die Polymer-Produktion. Die Batterieproduktion dominiert jedoch den Lithium-Markt mit mittlerweile $\frac{2}{3}$ des globalen Lithiumverbrauchs. Zusätzlich ist eine Rückgewinnung von Lithium nur aus Altbatterien möglich, weshalb sich diese Arbeit auf eine Lithiumgewinnung im Zusammenhang mit den LIB konzentriert.

Der typische Massenanteil von Lithium in einer LIB liegt bei 1 - 3 % [3]. Bei Handy- oder Laptopakkus entsteht hierdurch ein Lithiumbedarf von wenigen Gramm pro Zelle, ein Elektroauto mit 600 kg Batteriegewicht benötigt bereits 10 kg reines Lithium. Im Gegensatz zu einigen anderen kritischen Elementen der LIB (z.B. Cobalt) kann Lithium nicht substituiert werden. Der Bedarf wird somit parallel zur LIB-Produktion ansteigen, was bereits zu einem Kapazitätsausbau in der Primärproduktion von Lithium geführt hat.

Neben dem Ausbau der Primärgewinnung wird auch das Recycling der LIB zukünftig eine wichtige Rolle für die Bereitstellung von Lithiumverbindungen einnehmen. Zurzeit decken Recyclingmaterialien nur einen geringen Anteil der Nachfrage. Mit steigenden Rücklaufmengen der LIB, angetrieben durch die Elektrifizierung des Verkehrs, wird das Recycling jedoch zu einer wichtigen Quelle für Lithium und weitere kritische Metalle wie Cobalt und Nickel werden.

In Abschnitt 2 wird auf die Eigenschaften und Anwendungsgebiete von Lithium und seinen Verbindungen eingegangen. Ein Überblick über den derzeitigen Stand der Technik bei der Primärproduktion wird gegeben und alternative Verfahren zur Gewinnung sowie der Erschließung neuer Quellen werden aufgezeigt. Es werden Funktionsweise und Zusammensetzung der heutigen LIB sowie zukünftiger Batteriesysteme beschrieben. Anschließend werden industriell umgesetzte und zukünftige Recyclingverfahren vorgestellt, die eine Rückgewinnung von Lithium durchführen oder planen. Zuletzt wird ein Vergleich der Recyclingverfahren vorgenommen, ein Fazit sowie ein kurzer Ausblick präsentiert.

2 Lithium

2.1 Eigenschaften

Lithium ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 3 und verfügt über eine molare Masse von $6,94 \frac{g}{mol}$. Es besitzt die geringste Dichte aller bei Standardumgebung festen Elemente ($\rho = 0,53 \frac{g}{cm^3}$ bei $20\text{ }^{\circ}C$). Außerdem verfügt es über die höchste spezifische Wärmekapazität aller festen Elemente ($3482 \frac{J}{kgK}$), den niedrigsten Ionenradius aller Alkalimetalle sowie das höchste elektrochemische Potential mit einer Normalpotential-Differenz von $-3,045\text{ V}$, wodurch sich seine gute Eignung als Speicher elektrischer Energie erklärt [4, 5].

Übereinstimmend mit anderen Alkalimetallen besitzt Lithium eine geringe Mohs-Härte von 0,6 und kann damit bereits durch ein Messer geschnitten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei $180,54\text{ }^{\circ}C$, die Verdampfungstemperatur bei $1342\text{ }^{\circ}C$. In der Natur kommt Lithium aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht elementar vor. Die Feuchtigkeit der Luft und auf der Haut ist ausreichend, um Lithiummetall zu Lithiumhydroxid reagieren zu lassen, wobei schwere Verätzungen und Verbrennungen entstehen können. In trockener Luft reagiert es mit Stickstoff über einen längeren Zeitraum zu Lithiumnitrid. Mit einem Erdkrusten-Massenanteil von 60 ppm liegt Lithium in seiner Häufigkeit auf Platz 32 und ist damit seltener als Elemente wie Cobalt, Neodym oder Kupfer [6, 7].

Die Angabe des Lithiumgehalts von Materialien und chemischen Verbindungen kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Neben dem Lithiummetall-Gehalt (Li) wird auch der Lithiumoxid-Gehalt (Li_2O) oder Lithiumcarbonat-Gehalt (Li_2CO_3) verwendet. Bei chemischen Verbindungen wird häufig von „Lithiumcarbonat-Äquivalenten“ (LCE) gesprochen, um den Lithiumgehalt anzugeben [6]. In Tabelle 2.1 werden verschiedene Lithiumverbindungen mit den Umrechnungsfaktoren für den Lithiummetall-Gehalt und LCE angegeben.

Tabelle 2.1: Lithiumverbindungen mit ihrem Lithiummetall- und LCE-Gehalt.

Verbindung	Formel	Lithiumgehalt	LCE
Lithiummetall	Li	1	5,32
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	0,188	1
Lithiumphosphat	Li_3PO_4	0,18	0,957
Lithiumoxid	Li_2O	0,465	2,473
Lithiumhydroxid	LiOH	0,29	1,542
Lithiumchlorid	LiCl	0,164	0,871
Butyllithium	C_4H_9Li	0,108	0,577

2.2 Nutzung

Das wichtigste und gleichzeitig am schnellsten wachsende Anwendungsgebiet für Lithium liegt in der Produktion von Lithium-Ionen-Batterien. Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid sind hierbei Ausgangsmaterialien zur Herstellung des Kathodenmaterials. Über den Elektrolyten wird weiteres Lithium (z.B. als LiPF_6) in die Batterie eingebracht und auch das Anodenmaterial besitzt beim Lithiumtitanat-Akkumulator einen Lithiumanteil von ca. 6,5 M-%. Außerdem wird bei der Produktion von nicht aufladbaren Lithiumbatterien metallisches Lithium für das Anodenmaterial verwendet [4].

Abbildung 2.1 stellt die Anwendungsgebiete für Lithium mit ihren prozentualen Anteilen am Gesamtverbrauch graphisch dar.

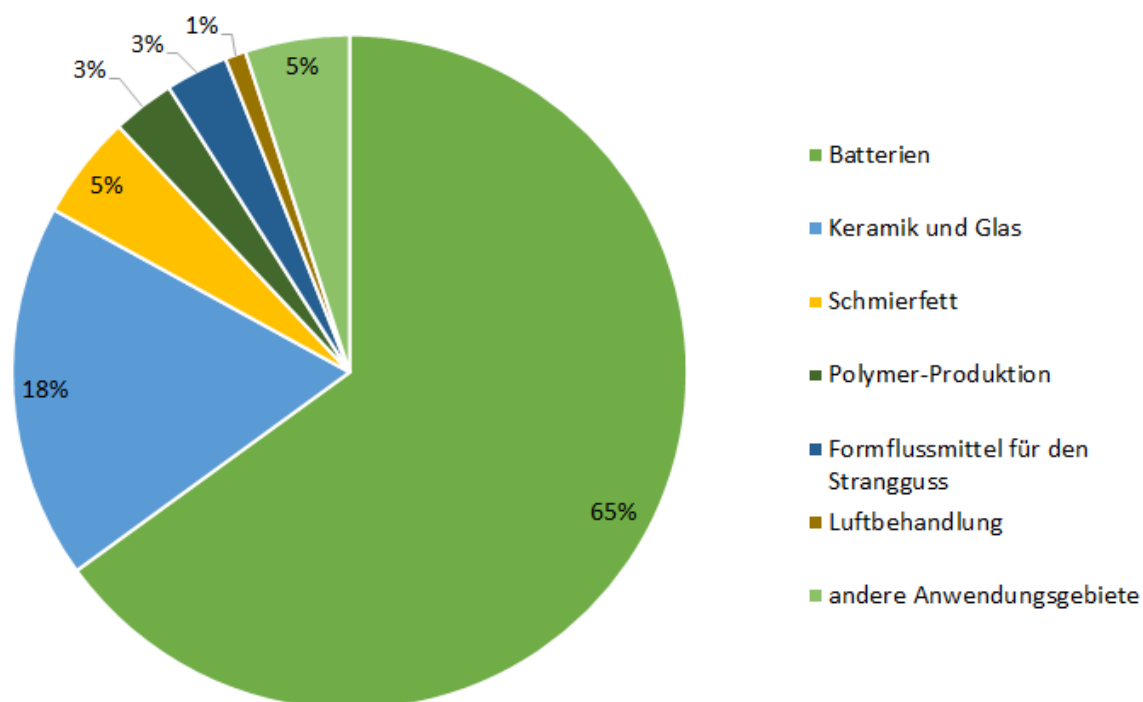


Abbildung 2.1: Anwendungsgebiete für Lithium (nach [8]).

Die Keramik- und Glasindustrie verwendet Lithium, um die Schmelze zu modifizieren. Schmelztemperatur und Viskosität werden durch die Zugabe von Lithium verringert. Außerdem erhöht sich die mechanische Stabilität und Schockresistenz von Glas- oder Keramikprodukten durch den induzierten Lithiumgehalt [6]. Die Reinheit des Lithiums spielt hierbei eine geringere Rolle, weshalb häufig als kostengünstige Lithiumquelle angereichertes Spodumen oder Petalit verwendet wird (siehe Abschnitt 3).

Die Nutzung von Lithium in Schmierfetten bietet zahlreiche Vorteile. Die Stabilität des Schmierstoffs wird verbessert, wodurch er bei hohen Temperaturen nicht zerfällt und bei niedrigen Temperaturen nicht verklumpt. Außerdem besitzt es eine gute Schmierwirkung, weshalb

2 Lithium

es häufig in geschlossenen mechanischen Systemen wie Kugellagern verwendet wird. Der Lithiumgehalt liegt bei 0,2 - 0,3 M-%, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Schmierfetten dient Lithiumhydroxid [4].

Butyllithium stellt eine wichtige Chemikalie in der Polymerindustrie dar. Sie dient als anionischer Initiator zur Herstellung von Polyisopren, Polybutadien und Butadien/Styrol-Copolymeren, welche in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie an Bedeutung gewonnen haben. Außerdem wird es zur organischen Synthese von pharmazeutischen Wirkstoffen, Agrochemikalien und elektronischen Materialien verwendet. Weitere Anwendungsgebiete von Butyllithium sind die Deprotonierung und der Halogen-Metall-Austausch. Zur Herstellung von Butyllithium wird metallisches Lithium verwendet [9].

In der Stahlindustrie hat Lithium ein Anwendungsgebiet beim Strangguss gefunden. Hierbei wird ein lithiumhaltiges Metallpulver als Formflussmittel (Gießpulver) verwendet, um sowohl die Viskosität als auch die Kristallisationstemperatur der Gießschlacke zu senken. Zusätzlich wird die Verwendung von Calciumfluorid (CaF_2) substituiert, welche durch die Bildung von Fluorgas zu Gesundheits-, Umwelt- und Materialschäden führt. Der Lithiumgehalt des Gießpulvers liegt bei 0,23 % und wird durch die Zugabe von angereichertem Spodumen oder Petalit erreicht. Alternativ wird Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid mit einer technischen Reinheit verwendet [4].

Lithiumbromid (LiBr) wird zur Luftbehandlung verwendet und kann aus Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid hergestellt werden. Durch seine stark hygroskopischen Eigenschaften kann es zur Entwässerung der Luft oder auch als Luftkühlung dienen. Hierbei wird aus der warmen, feuchten Luft das Wasser gebunden und abtransportiert. Nach der Verwendung wird das Lithiumbromid mithilfe eines Wärmetauschers regeneriert und kann so durch eine Kreislaufführung erneut genutzt werden. Eine weitere Verwendung von Lithium liegt in der Bindung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) durch Reaktion mit Lithiumhydroxid, was in Unterseebooten und Raumschiffen genutzt wird [4].

Unter den weiteren Anwendungsgebieten fällt die Pharmazie, in der hochreines Lithiumcarbonat als Stimmungsstabilisator und für die Behandlung von bipolaren Störungen sowie Depression verwendet wird. Bei der Primärproduktion von Aluminium wird Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid in die Kryolit-Schmelze gegeben, wo es zu Lithiumfluorid (LiF) reagiert und die Prozesstemperatur, Strom- und Kathodenverbrauch sowie die Emission von schädlichem Fluor senkt. Die Verwendung wird jedoch verringert, um eine Kontamination des Aluminiums zu verhindern. Aluminium-Kupfer-Lithium-Legierungen hingegen stellen aufgrund des Leichtbaus in der Flugzeugindustrie einen Wachstumsmarkt dar. In der Elektronikindustrie werden Lithiumniobate (LiNbO_3) und Lithiumtantalate (LiTaO_3) für elektrooptische, akustische, piezoelektrische und pyroelektrische Anwendungen verwendet. Bei Zementen führt die Zugabe von Lithium zu einer schnelleren Aushärtung und eine Wasserbehandlung durch Lithiumhypochlorid (LiClO) wird zur Desinfektion von Schwimmbädern genutzt [4].

Eine zukünftige Großanwendung von Lithium kann aus der Energiegewinnung durch Kernfusion entstehen. Hierbei wird das benötigte Tritium (^3H) aus einer Brutreaktion mit Lithium gewonnen. Bogart [10] erwartet bei einer Energieerzeugung von 270,6 GW durch Kernfusion einen Verbrauch von 1.880 bis 20.750 $\frac{\text{tLi}}{\text{a}}$, was bis zu 27 % der Weltproduktion von Lithium im Jahr 2019 ausmachen würde [8].

3 Primärproduktion von Lithium

Die fortschreitende Elektromobilität gepaart mit einer anhaltenden Nachfrage nach Unterhaltungselektronik führt zu einer stetig wachsenden Produktion von Lithium-Ionen-Batterien. Da Lithium einen nicht substituierbaren Bestandteil des Batteriesystems darstellt, wächst dessen Nachfrage parallel mit. Die Produktionsmengen durch Primärproduktion haben sich dementsprechend in den letzten Jahren deutlich erhöht und müssen auch weiterhin wachsen, um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Neue Projekte sowie der Kapazitätsausbau bei bestehenden Lithiumproduktionen sind die Folge. Entgegen den Produktionsmengen hat sich die Art der Gewinnung nur geringfügig verändert.

Die Primärproduktion von Lithium besteht aus zwei Bereichen, der Gewinnung aus Mineralen (vorrangig Spodumen, Lepodolit und Petalit) sowie der Gewinnung aus lithiumhaltigen Salzseen. Nachdem die Gewinnung aus Salzseen jahrelang aufgrund der geringeren Produktionskosten der dominante Abbauprozess war, wurde die Produktion aus Mineralen innerhalb der letzten Jahre deutlich gesteigert, wodurch sie die Produktion aus Salzseen im Jahr 2017 überholt hat [11]. Weitere Gewinnungsmöglichkeiten stellen Ölfelder, Tonböden, Grundwasser sowie Meerwasser dar. Die unterschiedlichen Gewinnungsmöglichkeiten sind in Abbildung 3.1 zusammengefasst dargestellt. Abschnitte 3.1 und 3.2 werden detailliert die momentanen Gewinnungsprozesse vorstellen. In Abschnitt 3.3 wird auf alternative Gewinnungsmöglichkeiten eingegangen.

Laut USGS [11] lag die jährliche Wachstumsrate des Verbrauchs an Lithium zwischen 2007 und 2017 bei 9 %. Dem gegenüber steht ein Produktionsanstieg von 11 % im gleichen Zeitraum. Der größte Anstieg an Produktionskapazitäten erfolgte in Australien. Mit 40.000 $\frac{t_{Li}}{a}$ im Jahr 2017 wurde die Produktion innerhalb von 10 Jahren um das 5,7 fache gesteigert und macht Australien damit zum größten Produzenten mit 58 % der Weltproduktion. Durch Überkapazitäten aufgrund von erwarteten Nachfragesteigerungen hat sich eine dynamische Marktsituation mit großen Preisschwankungen entwickelt.

Die Produktion von Lithium wird von wenigen großen Unternehmen dominiert. 2014 wurden vom chilenischen Unternehmen SQM 22 % der weltweiten Fördermengen produziert. Die amerikanischen Unternehmen Albemarle und FMC erzeugen 20 % sowie 13 %, chinesische Firmen weitere 13 %. Mit 31 % ist Talison der größte Produzent, wobei es sich hierbei um ein 50/50 Joint-Venture von Albemarle und dem chinesischen Unternehmen Tianqi Lithium Corporation handelt [12]. Aufgrund der dynamischen Marktsituation wird die industrielle Umsetzung neuer Unternehmen häufig durch finanzielle Probleme unterbrochen oder beendet. Auf lange Sicht wird sich der Lithiummarkt jedoch stabilisieren, wodurch auch neue Unternehmen den Markt betreten können.

3 Primärproduktion von Lithium

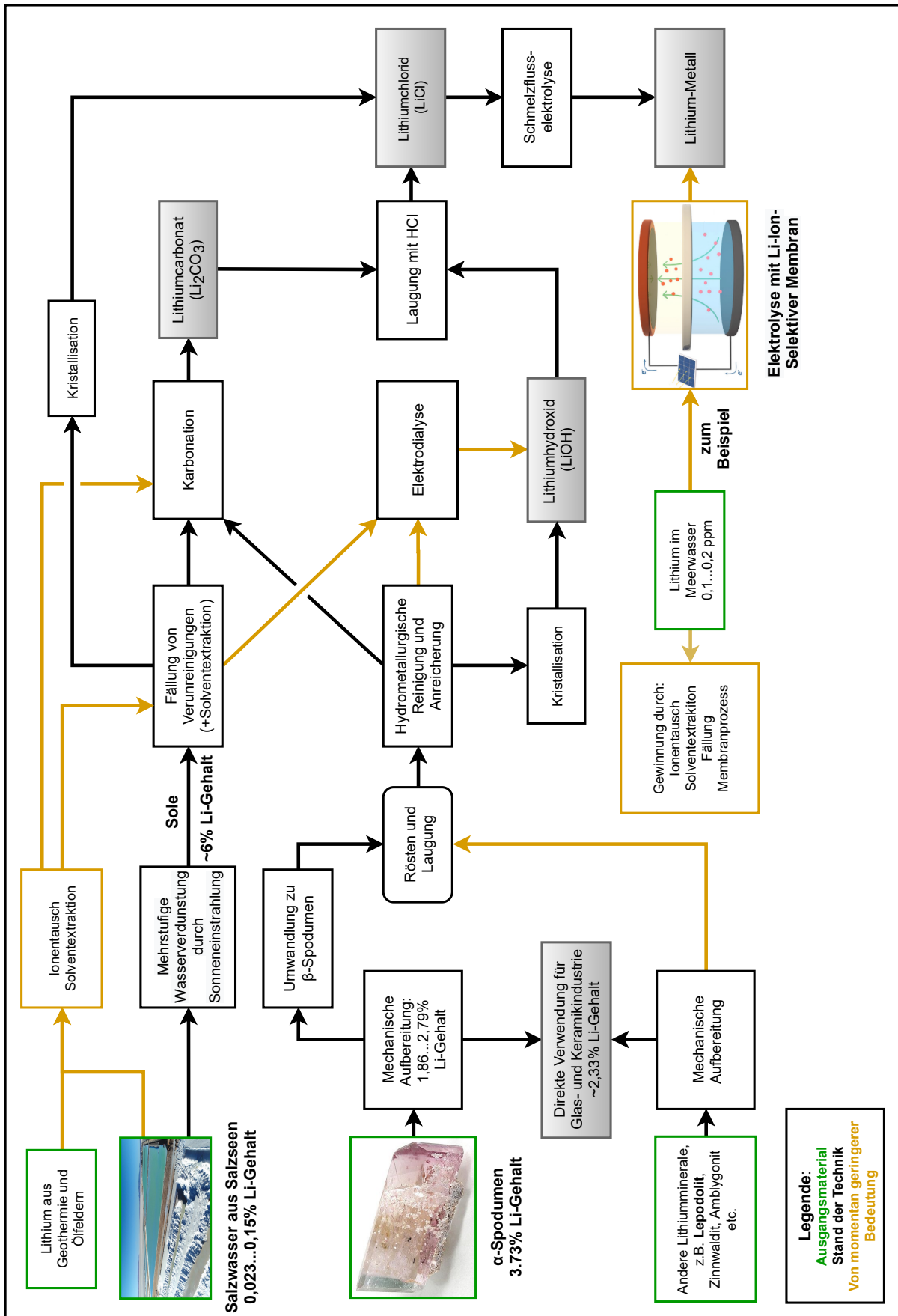


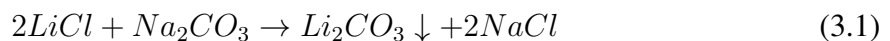
Abbildung 3.1: Generelles Fließbild zur Primärproduktion von Lithium.

3.1 Gewinnung aus Salzseen

In dem sogenannten Lithiumdreieck, welches in Argentinien, Chile und Bolivien liegt, werden mehr als 70 % der weltweiten Lithiumreserven vermutet [13]. Sie befinden sich gelöst in Untergrund-Salzseen (Salare), welche sich durch starke Vulkanaktivitäten in Kombination mit einer trockenen Umgebung, gebildet haben. In Tabelle 3.1 sind ausgewählte Salare und Salzseen angegeben, die eine wichtige Rolle in der heutigen und zukünftigen Lithiumgewinnung spielen. Der Salar de Atacama ist der zurzeit wichtigste Salar, was auf seine hohe Lithiumkonzentration von über 1500 ppm und die anhaltende Trockenheit des Gebietes zurückzuführen ist. In Argentinien werden an zwei Salaren nennenswerte Lithiummengen gefördert, wobei zahlreiche weitere Projekte in Planung sind. Der Salar de Uyuni in Bolivien ist mit mehr als 10.000 km² der größte Salar der Welt. Obwohl die Lithiumkonzentration mit 320 ppm vergleichsweise gering ist, besitzt der Salar dennoch mit ca. 18 Mt das größte konzentrierte Lithiumvorkommen weltweit [14]. Eine Förderung ist aufgrund der geringen Lithiumkonzentration, erhöhtem Niederschlag und einem hohen Magnesiumgehalt wirtschaftlich und technisch anspruchsvoller als bei anderen Salaren [15]. Zusätzlich haben politische Entscheidungen dazu geführt, dass eine Gewinnung über ein Pilotprojekt hinaus noch nicht umgesetzt wurde. Außerhalb Südamerikas werden noch von China bedeutende Mengen Lithium aus Salzseen gewonnen. Im Gebiet der Provinzen Qinghai und Tibet sind mehrere Produktionsstätten in Betrieb, wobei der Lake Zabuye in Tibet durch seine Produktionskapazitäten hervorzuheben ist [16].

Die genauen Verfahrensschritte zur Gewinnung von Lithium aus Salzseen unterscheiden sich abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Sole. Abbildung 3.2 stellt einen generellen Verfahrensablauf dar. Die konventionelle Gewinnung von Lithium aus Salzseen beginnt mit der Förderung von Sole aus dem Untergrund in ein Verdampfungsbecken. Durch Sonneneinstrahlung wird Wasser verdampft und die Sole auf diese Weise aufkonzentriert. Ein wichtiger Faktor für die Wirtschaftlichkeit ist hierbei eine trockene Umgebung, die eine Anreicherung des Lithiums auf ~6 M-% über mehrere Monate ermöglicht. Die Sole wird in diesem Zeitraum durch mehrere Verdampfungsbecken gepumpt, wobei sukzessive Natriumchlorid und Kaliumchlorid ausgefällt werden. Liegt ein hoher Magnesiumgehalt vor, fällt bei einer Lithiumkonzentration von ca. 4,4 M-% das Magnesium als Carnallit (KMgCl₃·6H₂O) oder Bischofit (MgCl₂·6H₂O) aus. Durch Zugabe von Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) kann Magnesium sowie Calcium als Magnesiumoxid (MgO) und Gips (Ca[SO₄]·2H₂O) ausgefällt werden. Bor ist ein weiterer Störstoff, der durch Solventextraktion abgetrennt wird und als Borsäure ein Kuppelprodukt darstellt. Besonders Kaliumchlorid, aber auch andere abgetrennte Stoffe stellen weitere Kuppelprodukte dar, die entweder weiterverarbeitet oder direkt vermarktet werden können [3, 13].

Sobald die Sole eine optimale Lithiumkonzentration besitzt, werden übriggebliebene Störstoffe in einer Aufbereitungsanlage entfernt und anschließend Lithiumcarbonat mithilfe von Natriumcarbonat ausgefällt:



Neben der Fällung zu Lithiumcarbonat stellten die Kristallisation zu Lithiumchlorid oder eine Elektrodialyse zu Lithiumhydroxid weitere Verarbeitungsmöglichkeiten dar.

3 Primärproduktion von Lithium

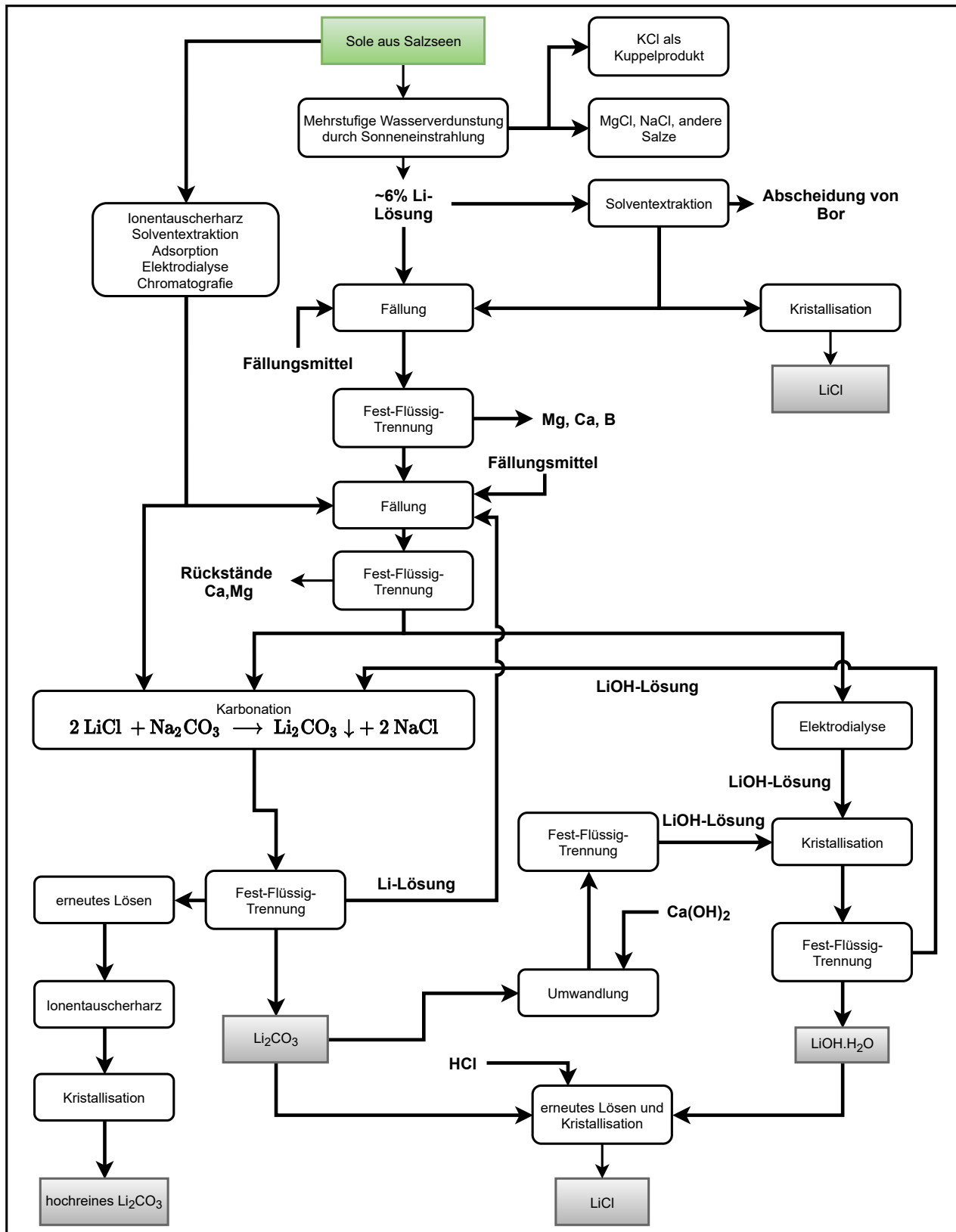


Abbildung 3.2: Gewinnung aus Salzseen (nach [13]).

3 Primärproduktion von Lithium

Tabelle 3.1: Gewinnung von Lithium aus Salzseen.

Abbauort	Land	Konzentration Lithium (ppm) [16]	Anteil Welt- jahresproduktion ^a (%) [11]	Reserven Ressourcen (kt _{Li}) [17]
Salar de Atacama	Chile	1570	23	6300
Salar de Hombre Muerto	Argentinien	190 - 900	5,23	795
Salar de Olaroz	Argentinien	610 - 695	3,12	1203
Salar de Uyuni	Bolivien	349	0	10200
Lake Zabuye	Tibet	489	< 5,5	-

^a: Weltjahresproduktion 2017: 68500 t_{Li}

Ein großer Kritikpunkt am derzeitigen Verfahren ist der Wasserverbrauch, welcher durch die Verdampfung des Wassers durch Sonneneinstrahlung und weitere Wasserentnahme für die Prozessführung entsteht. Die verdampfende Sole ist für Konsum und landwirtschaftliche Nutzung ungeeignet, steht jedoch in Verbindung mit dem Grundwasserspiegel. Durch die Entnahme der Sole wird von einem Sinken des Grundwasserspiegels berichtet. Auch eine Kontamination des Trinkwassers durch die Sole kann als Folge des Lithiumabbaus auftreten. Das trockene Klima in den Abbaugebieten ist für die Gewinnung notwendig, führt jedoch auch zu einem sensiblen Wasserkreislauf, welcher durch die Bergbauindustrie aus dem Gleichgewicht gebracht werden kann. Das Unternehmen SQM hat auf die Problematik reagiert, indem zum einen ein Überwachungssystem für das angrenzende Gebiet errichtet wurde und zum anderen der Wasserverbrauch bis 2030 um 40 % verringert werden soll [18, 19].

Andere Gewinnungsmethoden, die auf eine Verdampfung der Sole verzichten, sind vorhanden. Durch Solventextraktion, Ionentausch, Adsorption, Chromatografie oder Elektrodialyse kann Lithium ohne vorherige Anreicherung durch Verdampfung abgetrennt werden. Im Vergleich haben diese Verfahren einige Vorteile. Sie besitzt einen deutlich geringeren Raumbedarf und ermöglichen eine schnellere Gewinnung von Lithium. Die Sole wird nach der Abtrennung von Lithium zurück in den Salar gepumpt, wodurch sich ein geringerer Wasserverbrauch ergibt. Außerdem sind die Lithiumausbeuten mit diesen Verfahren größer. Als Nachteil sind die hohen Betriebskosten sowie eine komplexere Verfahrensführung zu nennen. Zum Stand dieser Arbeit konnte keine industrielle Umsetzung dieser Verfahren ermittelt werden. Die Unternehmen POSCO und Rincon Ltd. planen eine Gewinnung ohne Wasserverdunstung. POSCO wird hierbei durch Solventextraktion Lithiumcarbonat aus dem Salar de Maricunga gewinnen. Rincon Ltd. plant die Produktion von Lithiumcarbonat durch ein unveröffentlichtes Verfahren. Innerhalb von 24 Stunden soll aus der Sole des Salar de Rincon Lithium mit einer erhöhten Ausbeute gewonnen werden [11, 13, 20].

3.2 Gewinnung aus Mineralen

Die Gewinnung aus Mineralen ist der zweite große Sektor zur Primärproduktion von Lithium. Australien stellt hierbei die mit Abstand wichtigsten Abbauggebiete, China weist weitere nennenswerte Produktionskapazitäten auf. Außerdem sind Bergbauprojekte zur Gewinnung von lithiumhaltigen Mineralen in Brasilien, Portugal und Zimbabwe umgesetzt. Tabelle 3.2 gibt einige wichtige Mineralvorkommen für den Abbau von Spodumen an. Zur Gewinnung von Lithium eignen sich mehrere Minerale. Tabelle 3.3 gibt die wichtigsten mit Namen, chemischer Formel sowie ihrem durchschnittlichen Lithiumgehalt an. Das gängigste industriell verarbeitete Mineral ist hierbei Spodumen.

Abbau und Verarbeitung von Lithiummineralen ist im Vergleich zur Gewinnung aus Salzen aufwendiger und kostspieliger. Dies liegt zum einen an der größeren Energiemenge die zur Aufbereitung benötigt wird, zum anderen an der komplexeren Verfahrensführung mit größerem Chemikalienverbrauch. Abbildung 3.3 stellt ein generelles Verfahrensschema der Gewinnung aus Mineralen dar.

Der erste Schritt ist die Zerkleinerung und Sortierung des Ausgangsmaterials. Sensorbasierte Sortierung wird verwendet, um Eisensilikate frühzeitig abzutrennen, da nachfolgende Trennmechanismen aufgrund ähnlicher Eigenschaften ineffizient sind. Abraum wie Quarz, Feldspat und Glimmer kann durch eine Schwertrübetrennung entfernt werden. Die erzeugte

Tabelle 3.2: Ausgewählte Mineralvorkommen.

Abbauort	Land	Abgebautes Mineral	Anteil Weltjahresproduktion ^a (%) [11]	Reserven Ressourcen (kt _{Li}) [17]
Greenbushes	Australien	Spodumen	21,9	801 1338
Mt Cattlin	Australien	Spodumen	6	52 92
Mount Marion	Australien	Spodumen	13,2	89
Wodgina	Australien	Spodumen	16,4	144
Whabouchi Mine	Kanada	Spodumen	0,2	141 229
Trás-os-Montes	Portugal	Lepodolit	1,7	-

^a: Weltjahresproduktion 2017: 68500 t_{Li} [11]

Tabelle 3.3: Wichtige Minerale zur Primärgewinnung von Lithium.

Name	Chemische Formel	Lithiumgehalt (M-%)
Spodumen	LiAlSi ₂ O ₆	3,73
Petalit	LiAlSi ₄ O ₁₀	2,09
Lepodolit	K(Li, Al) ₃ [(F, OH) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀]	3,58
Zinnwaldit	K(Li, Fe ²⁺ , Al) ₃ [(F, OH) ₂ AlSi ₃ O ₁₀]	1,59
Amblygonit	(Li, Na)Al(PO ₄)(F, OH)	3,44

3 Primärproduktion von Lithium

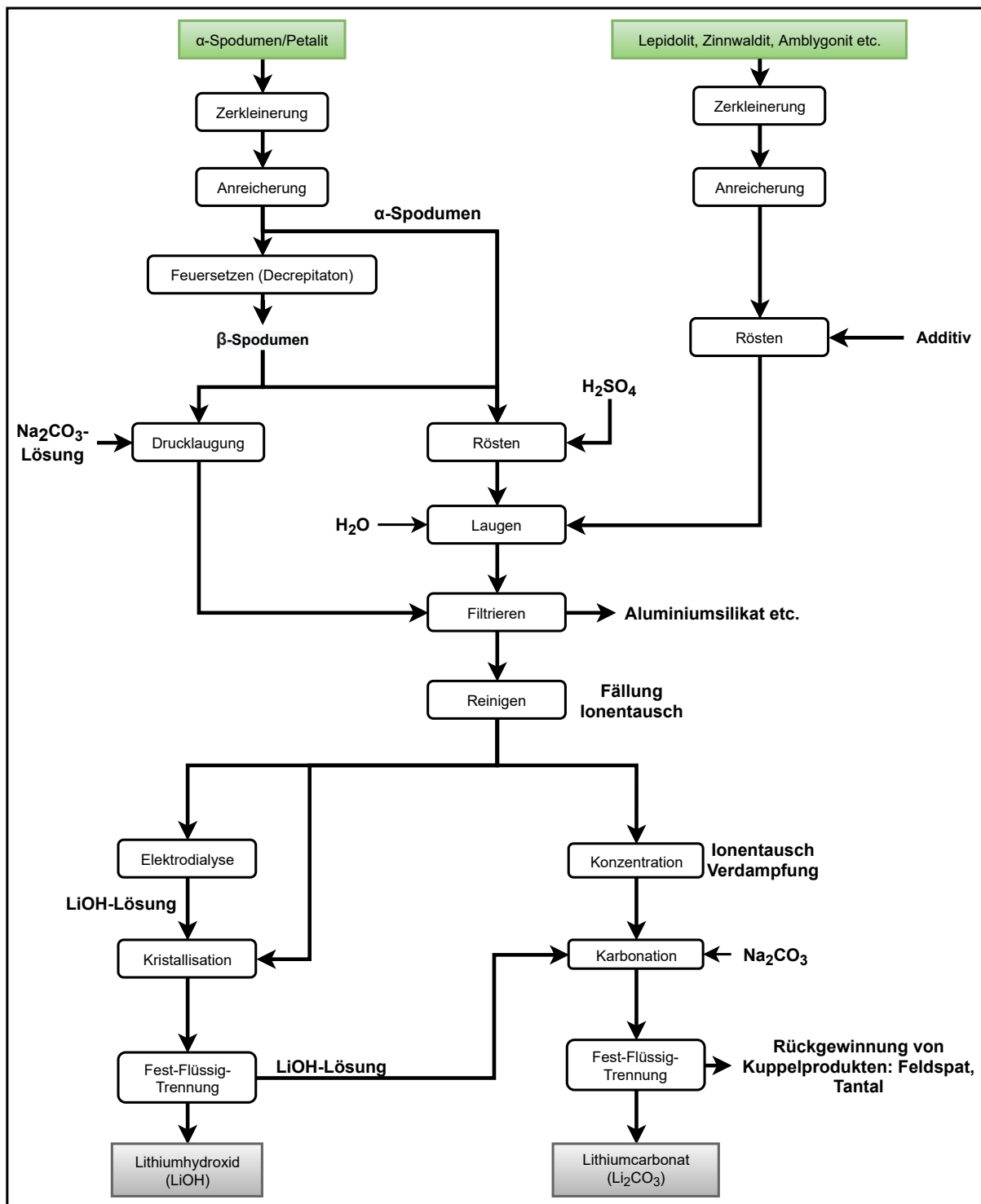


Abbildung 3.3: Gewinnung aus lithiumhaltigen Erzen (nach [13]).

Fraktion dient als Aufgabematerial für ein Flotationsverfahren, bei dem ein Konzentrat mit 2,78 - 3,34 M-% Lithiumgehalt erzeugt wird. In der Glas- und Keramikindustrie werden diese Konzentrate häufig direkt verwendet. Natürliche Vorkommen der Minerale Spodumen und Petalit besitzen mit 75 - 85 M-% eine α -Kristallstruktur. Zur weiteren Verarbeitung wird eine β -Kristallstruktur benötigt, da sie eine deutlich größere Porosität besitzt und damit effektiver gelaugt werden kann. Die Umwandlung wird durch Feuersetzen (Decrepitation) bei ~ 1050 °C durchgeführt. Durch eine Röstung mit Schwefelsäure bei 250 °C wird wasserlösliches Lithiumsulfat (Li_2SO_4) erzeugt, wodurch es in einer anschließenden Wasserlaugung abgetrennt werden kann. Neben Lithiumsulfat bildet sich auch unlösliches Aluminiumsilikat (Al_2SiO_5), welches durch Filtration abgetrennt wird. Durch die Zugabe von Natronlauge bei einem pH-Wert von 12 fallen Verunreinigungen wie Eisen, Aluminium, Magnesium und Calcium aus und können abgetrennt werden. Alternativ kann eine zweistufige Fällung mit Calciumhydroxid erfolgen, wobei die Verunreinigungen als Metallhydroxid und Gips ausfallen (Al und Fe bei pH 5,5 - 6,5; Ca und Mg bei pH 11 - 13). Eine weitere Möglichkeit zur Reinigung ist das Ionentauscherverfahren. Zur Herstellung von Lithiumcarbonat wird die Lösung weiter angereichert und durch Fällung mit Natriumcarbonat abgetrennt. Häufige Kuppelprodukte sind Natriumsulfat (Na_2SO_4), Feldspat $((\text{Al}, \text{B}, \text{Si})_4\text{O}_8)$ und Tantal. Die Gewinnung von Lithiumhydroxid erfolgt durch Kristallisation. Eine weitere Anreicherung kann durch Elektrodialyse erzielt werden [13, 17, 21, 22, 23].

3.3 Andere Gewinnungsmöglichkeiten

Neben der Gewinnung von Lithium aus Mineralen und aus Salzseen gibt es weitere Lithiumquellen die zukünftig genutzt werden können. Sole aus Ölfeldern und geothermales Grundwasser erhalten häufiger Lithiumgehalte, die zukünftig eine wirtschaftliche Gewinnung ermöglichen. Ein Ölfeld der "Smackover Formation" in Arkansas/Texas beispielsweise besitzt Salzwasser mit Lithiumgehalten von 370 ppm [24], die Gewinnung könnte auf ähnliche Weise wie bei der Sole von Salzseen erfolgen. Geothermale Grundwässer verlaufen häufig durch lithiumhaltiges Gestein, wodurch sich das Wasser mit Lithium anreichert. Ein Pilotprojekt zur Gewinnung läuft zurzeit im Oberrheingraben. Die dort gemessenen Lithiumgehalte betragen durchschnittlich 150 ppm [25].

Die Konzentration von Lithium in Meerwasser beträgt 0,1 - 0,2 mg/L [26]. Die sich daraus ergebenden Ressourcen sind aufgrund der großen Menge an Meerwasser dennoch mit ca. $230 \cdot 10^6 \text{ t}_{\text{Li}}$ [27] deutlich größer als die kumulierten Ressourcen aller anderen Quellen. Die Gewinnung gestaltet sich jedoch aufgrund der geringen Konzentration schwierig. In Abbildung 3.1 sind die entwickelten Verfahren zusammengefasst, wobei als Beispiel die Elektrolyse mit einer selektiven Membran dargestellt ist. Das von Yang [28] vorgestellte Verfahren ist im Labormaßstab getestet worden und hat eine maximale Lithiumgewinnung von $5,7 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^2 \text{h}}$ erreicht. Hierzu ist ein fester Elektrolyt mit einer NASICON-Struktur als Lithium-Ionen-Selektive Membran verwendet worden. Für die Elektrolyse hat eine Stromdichte von $240 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$, welche durch ein Solarmodul bereitgestellt werden soll, die besten Ergebnisse erzielt. Ein wichtiger Vorteil des Verfahrens ist die direkte Produktion von Lithiummetall.

3 Primärproduktion von Lithium

Swain [20] fasst weitere untersuchte Verfahren zusammen. Die hierbei verwendeten Mechanismen umfassen den Ionentausch, Fällung, Solventextraktion sowie Membranprozesse. Im folgenden wird für jeden dieser Mechanismen beispielhaft ein entwickeltes Verfahren vorgestellt.

Ionentauscher werden bereits zur Veredelung in der konventionellen Gewinnung von Lithium aus Salzseen verwendet und stellen auch eine Alternative beim Aufkonzentrieren dar. Die Entwicklung ist dadurch bereits weiter fortgeschritten als einige andere hier beschriebene Verfahren. Nishihama [29] führt einen zweistufigen Ionentausch durch, nachdem Meerwasser durch Chromatografie mit einem granulierten λ - MnO_2 -Adsorber angereichert worden ist. Die erste Ionentauscher-Stufe trennt zweiwertige Ionen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}) mit dem Ionentauscherharz SK110 bei einem pH-Wert von 9 ab. Die zweite Stufe trennt durch das Ionentauscherharz $\text{C}_{11}\text{ph}\beta\text{DK/TOPO}$ bei einem pH-Wert von 12 Na^+ - und K^+ -Ionen ab. Anschließend wird die gereinigte Lösung durch Vakuumverdampfung weiter angereichert und Lithium schlussendlich durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ als Lithiumcarbonat ausgefällt. Die Ausbeute des Verfahrens beträgt 56 %, die Reinheit des Endproduktes mehr als 99,9 %.

Fällung durch Copräzipitation ist bei Lithium erfolgreich durch die Zugabe von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Kalium oder Eisenperiodat ($\text{K}_2[\text{Fe}(\text{IO}_6)]$) getestet worden [20]. Eine Adsorption durch Manganoxid mit anschließender Fällung wird von Um [30] beschrieben. Die Fällung teilt sich hierbei in zwei Schritte, der Fällung von Ca, Mg und Mn durch Zugabe von NaOH und der anschließenden Fällung von Lithium durch Zugabe von Na_2CO_3 .

Solventextraktion von Lithium wird durch Harvianto [31] beschrieben. Als erster Schritt erfolgt eine Abtrennung von Magnesium durch NH_4OH . Anschließend erfolgt die Solventextraktion. Als Lösungsmittel dient Kerosin, die Abtrennung von Lithiumionen erfolgt durch das Extraktionsmittel TTA-TOPO. Die wichtigsten Faktoren zur Extraktion von Lithium sind das Verhältnis von wässriger Lösung zu Extraktionslösung sowie die Anwesenheit anderer metallischer Ionen.

Membranprozesse im Zusammenhang mit einer Lithiumgewinnung sind innerhalb der letzten Jahre vermehrt untersucht worden. Das Verfahren von Hoshino [32] wird im Folgenden zusammengefasst. Zu Beginn wird eine konzentrierte Meerwasser-Lösung erzeugt, indem zweiwertige Ionen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) durch eine erste Elektrodialyse abgetrennt werden. Durch die verwendete Membran SELEMIONTM CSO wird eine konzentrierte Lösung von 3,8 L aus dem anfänglichen Volumen von 15 L erzeugt. Die zweite Elektrodialyse trennt die einwertigen Ionen Na^+ und K^+ ab. Die Membran SelemionTM CMV ist zweilagig aufgebaut und mit der ionischen Flüssigkeit TMPA-TFSI gefüllt. Durch eine langsamere Permeationsgeschwindigkeit von Lithium- gegenüber Kalium- und Natrium-Ionen bleiben diese auf der Anodenseite und können angereichert gewonnen werden.

4 Batteriesysteme

Bevor in Abschnitt 5 auf das Recycling von LIB eingegangen wird, werden in diesem Abschnitt verschiedene Batteriesysteme und -typen betrachtet. Außerdem wird die Funktionsweise der LIB erläutert. In Tabelle 4.1 sind wichtige LIB-Typen aufgelistet. Neben den Akronymen der Batteriesysteme sind das Anoden- und Kathodenmaterial, die spezifische Energie sowie der Marktwert der beinhalteten Materialien angegeben.

Zu Beginn dieses Abschnittes wird auf den Begriff der Batterie eingegangen. Eine Batterie beschreibt laut Duden eine „aus parallel oder hintereinandergeschalteten Elementen bestehende Stromquelle“[35]. Diese Elemente werden auch Galvanische Zellen genannt und können unterschieden werden in primäre und sekundäre Zellen. Eine Sekundärzelle ist nach dem Entladen wieder aufladbar und kann dadurch mehrfach genutzt werden. Primärzellen hingegen können aus technischen Gründen nicht erneut geladen werden und werden somit nach der Entladung entsorgt. Die Bezeichnung einer einzelnen Sekundärzelle lautet Akkumulator. Um eine weitere Abgrenzung zu erzeugen, werden zusammengeschaltete Sekundärzellen auch häufig als Akkupack bezeichnet. Technisch gesehen beschreibt der Begriff Batterie am ehesten mehrere zusammengeschaltete Primärzellen und stellt damit das Gegenstück eines Akkupacks dar. Umgangssprachlich hingegen wird die Batterie als Sammelbegriff für diese vier Stromspeichersysteme verwendet. In dieser Arbeit wird der Begriff Batterie in gleicher Weise verwendet, sofern keine der einzelnen Systeme im Speziellen gemeint ist.

Die grundsätzliche Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle ist identisch mit der anderer Galvanischen Zellen. Chemische Energie wird gespeichert und kann durch eine Redoxreaktion als elektrische Energie genutzt werden. Hierzu werden die beiden Elektroden, Anode und Kathode, räumlich getrennt und durch einen Elektronenleiter (Elektrolyt) sowie einer semipermeablen Membran (alternativ Ionenleiter) miteinander verbunden. Elektrische Energie wird

Tabelle 4.1: LIB-Typen.

Bezeichnung	Kathode	Anode	spez. Energie ($\frac{\text{Wh}}{\text{kg}}$) [33]	Marktwert ^a ($\frac{\text{US\$}}{\text{kg}}$) [34]
LCO	LiCoO_2	Graphit	140	8,3
NCA	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	Graphit	130	5,3
NMC	$\text{LiNi}_X\text{Mn}_Y\text{Co}_{1-X-Y}\text{O}_2$	Graphit	170	4,7-5,4
LMO	LiMn_2O_4	Graphit	120	2,3
LFP	LiFePO_4	Graphit	100	2,0
LTO	LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	90	>1,7 ^b

^a: Materialpreis ^b: Marktwert ohne Anodenmaterial

gewonnen, indem durch Oxidation an der Anode Elektronen freigesetzt werden, die durch den Elektronenleiter fließen können. Die dabei erzeugten Ionen sind in einem Elektrolyt gelöst. Um einen Stromfluss zu ermöglichen, können die Ionen mithilfe der semipermeablen Membran zur anderen Halbzelle diffundieren und dadurch einen Ladungsausgleich erzeugen. Bei einer Sekundärzelle findet beim Laden eine Umkehr der chemischen Reaktion statt. Die Oxidation findet somit am Pluspol statt, wodurch diese Halbzelle zur Anode wird.

Bei der Lithium-Ionen-Zelle eines Akkumulators besteht die negative Elektrode (beim Entladen Anode) in den meisten Fällen aus Graphit, welches als Paste auf eine Kupferfolie zur Stromableitung verteilt wird. Durch Interkalation werden im geladenen Zustand Lithiumionen in der porösen Graphitmatrix eingelagert. Als positive Elektrode (beim Entladen Kathode) wird eine oxidische Lithiumverbindung verwendet. Hierbei dient eine Aluminiumfolie als Stromleiter. Ein hochwertiges Lithiumsalz wie Lithiumhexafluorphosphat (LiPF_6) oder Lithiumtetrafluorborat (LiBF_4) wird als Elektrolyt verwendet und liegt gelöst in einem organischen Solvent vor [36, 37]. Abbildung 4.1 stellt den prinzipiellen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle im Entladezyklus dar. Die dargestellte Solid Electrolyte Interface (SEI) ist eine Grenzschicht zwischen dem Elektrolyt und der Graphit-Elektrode, die durch das Zersetzen des Elektrolyts entsteht. Sie schützt die Anode vor der korrodierenden Elektrolytlösung, weshalb die Bildung durch Elektrolytadditive optimiert wird. Durch wiederholende Lade- und Entladeprozesse wächst die Grenzschicht und verringert dadurch die Kapazität der Lithium-Ionen-Zelle [38].

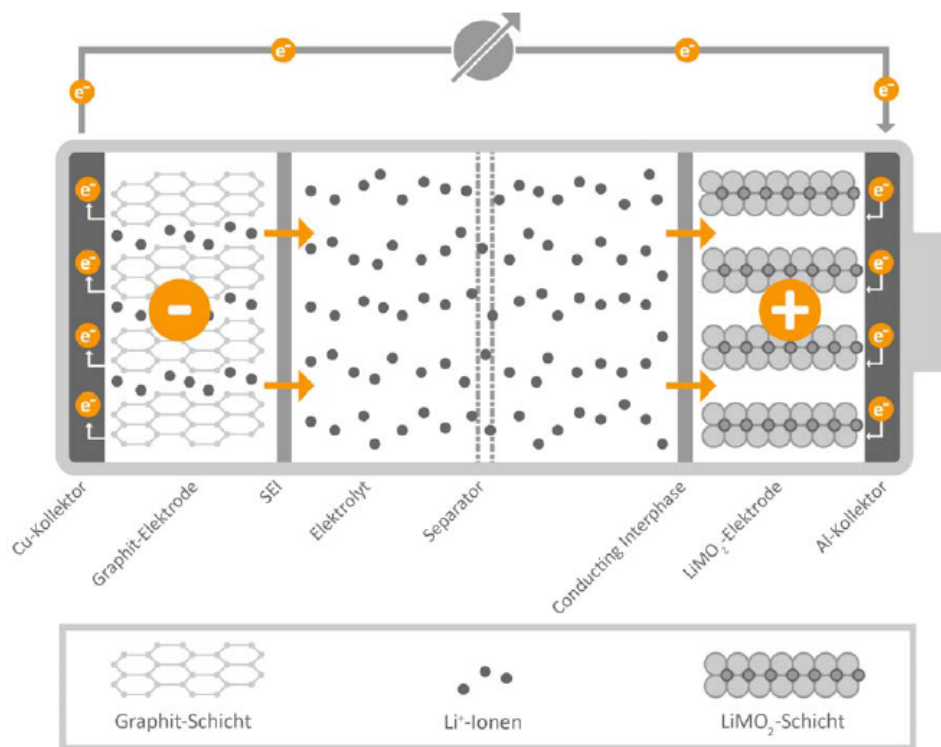


Abbildung 4.1: Prinzipskizze einer Lithium-Ionen-Zelle (aus [39]).

Die in Tabelle 4.1 angegebenen LIB-Typen stellen den Großteil der auf dem Markt befindlichen LIB dar. Als Kathodenmaterial werden „4 V-Materialien“ verwendet, die ihren Namen durch ihre mittlere Entladespannung von 3,3 - 3,8 V erhalten haben. Nach ihrer Markteinführung 1991 ist die LCO-Batterie über zwei Jahrzehnte der dominierende LIB-Typ geblieben. Aufgrund der hohen Kosten für Cobalt werden mittlerweile bevorzugt cobaltarme Kathodenmaterialien wie bei der NCA- oder NMC-Batterie verwendet. Sie bieten ein der LCO-Batterie ähnliches Leistungsprofil, sind in der Herstellung jedoch deutlich günstiger. Kathodenmaterial, welches vollständig auf den Einsatz von Cobalt verzichtet, liegt mit den LMO- und LFP/LTO-Batterien vor. LMO-Batterien sind im Vergleich zu LCO-, NCA- und NMC-Batterien günstiger in der Herstellung, LFP/LTO-Batterien besitzen wichtige Vorteile im Bereich der Sicherheit. Aufgrund einer geringeren spezifischen Energie und volumetrische Kapazität ($\frac{Ah}{L}$) sind diese LIB-Typen jedoch weniger gut geeignet für den mobilen Betrieb. Die LTO- ist eine spezielle Bauweise der LFP-Batterie, bei der anstatt des üblichen Graphits Lithiumtitanspinell als Anode genutzt wird. Vorteile sind im Bereich der Langlebigkeit und Sicherheit vorhanden, aufgrund einer geringen Energiedichte und der hohen Herstellungskosten besitzt dieser LIB-Typ aber nur einen kleinen Marktanteil [33, 37].

Der Marktwert der einzelnen LIB-Typen ist ein entscheidender Faktor für das Recycling von LIB. Die Rückgewinnung von Cobalt macht einen großen Anteil der Gewinnspanne heutiger Recyclingverfahren aus. Je geringer der Cobaltgehalt in den Rücklaufmengen der Altbatterien wird, desto schwieriger wird ein wirtschaftlicher Betrieb des Recyclingunternehmens. Moderne Recyclingverfahren zielen daher auf eine ganzheitliche Rückgewinnung des Kathodenmaterials ab, anstatt nur einzelne Komponenten zurückzugewinnen (siehe Abschnitt 5 und 6).

Zukünftige LIB-Typen mit Anoden aus z.B. Silicium oder Aluminium sind in der Entwicklung und bieten in der Theorie deutliche Leistungssteigerungen. Sie bilden mit den Lithium-Ionen intermetallische Phasen und besitzen dadurch größere Lithiumspeicherkapazitäten als das zurzeit genutzte Graphit. Technische Probleme entstehen durch die hierbei entstehende Volumenausdehnung von 100 - 300 %, wodurch das Anodenmaterial beschädigt wird [37]. Andere Batteriesysteme mit und ohne Lithium können weitere Leistungs- und Sicherheitssteigerungen hervorbringen. Abbildung 4.2 stellt den Leistungsbereich derzeitiger und potentiell zukünftiger Batteriesysteme dar.

Der Metall-Luft-Akkumulator ist ein aussichtsreicher Kandidat für höhere Energiedichten und spezifische Energien. Verschiedene Metalle können hierbei als Anode verwendet werden. Als Kathode dient ein poröser Kohlenstoff, welcher die Reduktion von Sauerstoff ermöglicht. Sowohl flüssige als auch feste Stoffe kommen als Elektrolyt infrage. Bei einem festen Elektrolyt, welches meist aus Polymer-Keramiken besteht, spricht man von einem Festkörperakkumulator. Lithium bietet in diesem System mit bis zu $5000 \frac{Wh}{kg}$ die größte Leistungsdichte, wodurch sie für mobile Anwendungen attraktiv werden. Bevor eine Markteinführung möglich ist, müssen eine Vielzahl technischer Herausforderungen überwunden werden, welche vor allem die Haltbarkeit des Akkumulators beeinträchtigen [41, 42].

Lithium-Schwefel-Akkumulatoren sind ein weiteres Batteriesystem, welches sich in der Entwicklung befindet und Lithium beinhaltet. Die Anode besteht aus Lithiummetall, die Kathode meist aus Schwefel und Kohlenstoff. Beim Entladezyklus wird Lithium an der Anode oxidiert und Lithiumionen durch den Elektrolyten zur Kathode transportiert. Dort reagieren

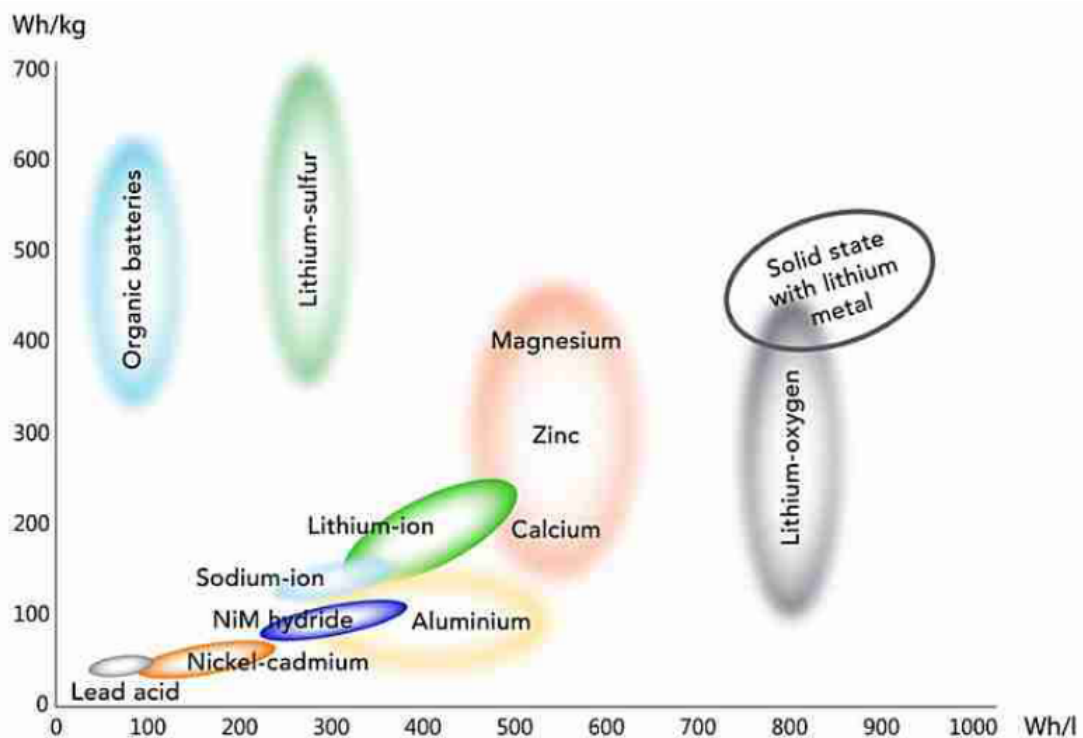


Abbildung 4.2: Leistungsbereich derzeitiger und potentiell zukünftiger Batteriesysteme (aus [40]).

die Ionen zu Lithiumsulfiden in mehreren Zwischenstufen. Die theoretische spezifische Energie ist mit bis zu $2,6 \frac{kWh}{kg}$ um den Faktor 10 größer als bei LIB, in der Praxis werden zurzeit Werte von $350-500 \frac{Wh}{kg}$ erreicht. Die Energiedichte ist wiederum geringer als heutige LIB, weshalb mögliche Anwendungsgebiete die Luft- und Raumfahrt sind, in der ein niedriges Gewicht wichtiger ist als die Größe der Batterie [37, 43].

Eine Entspannung des Lithium-Marktes kann zukünftig durch Batteriesysteme ohne Lithiumanteil erfolgen. Natrium-Ionen-Akkumulatoren ähneln der LIB in vielerlei Hinsicht. Vorgeslagene Elektroden sind vielfältig und können dem Anwendungsgebiet angepasst werden. Die verwendeten Materialien sind kostengünstig und nahezu überall vorhanden. Die Energiedichte und spezifische Energie ist jedoch im Vergleich zu LIB niedriger. Der Forschungsstand ist bei der Natrium-Ionen-Batterie weit fortgeschritten, eine Markteinführung in naher Zukunft ist wahrscheinlich. Der Aufbau einer Batterie mit einer mehrwertigen Metallanode verspricht einen großen Leistungssprung. Magnesium, Zink, Calcium und Aluminium geben bei der Oxidation, entgegen Lithium und Natrium, mehrere Elektronen ab, wodurch die Energiedichte und spezifische Energie steigen. Die verwendeten Materialien sind wie bei dem Natrium-Ionen-Akkumulator kostengünstig und umweltschonend. Die Entwicklung dieser Batterietypen ist jedoch noch nicht weit fortgeschritten, eine Markteinführung wird somit noch länger dauern [41].

5 Industrielle Recyclingverfahren

Ein Recycling von LIB ist notwendig, da die alternative Deponierung ein Sicherheits- sowie Umweltrisiko darstellt. Außerdem sind Altbatterien je nach Zellchemie eine Quelle für verschiedene kritische Metalle wie Cobalt, Nickel und Lithium. Ein Recycling ist dadurch nicht nur ökologisch sondern auch ökonomisch vorteilhaft. Abbildung 5.1 stellt die industriell umgesetzten Recyclingverfahren mit einer integrierten oder geplanten Lithium-Rückgewinnung dar. Im folgenden wird dieses Diagramm mithilfe der nummerierten Verfahrensschritte beschrieben.

Dargestellt sind die Verfahren von Umicore Valéas™, Accurec GmbH, TES-AMM/Recupyl Valibat, Retrie Technologies inc. (vorher Toxco inc.) und Lithorec II (umgesetzt von Duesenfeld GmbH). Neben diesen Verfahren gibt es weitere Projekte, die auf eine Rückgewinnung von Lithium aus Batterien abzielen. Das OnTo-Verfahren, Batterie Ressources, ein neues Retrie-Verfahren sowie ein Verfahrensvorschlag der Aalto Universität sind zum Stand dieser Arbeit jedoch noch nicht im industriellen Maßstab umgesetzt und werden in Abschnitt 6 behandelt. Andere Recyclingunternehmen fokussieren sich auf die Rückgewinnung anderer Komponenten der Batterien, wodurch Lithium im Laufe des Verfahrens verloren geht. Hierzu zählen unter anderem die Batrex AG, Inmetco, Sumitomo-Sony, AkkuSer Ltd. und Glencore plc. (vorher Xstrata) [44].

Quellen für Lithium-Ionen-Batterien sind die Unterhaltungsindustrie mit Kleinbatterien [2] für Handys, Laptops und andere elektrische Kleingeräte sowie Batteriemodule [1] für den Einsatz in Elektroautos, Hybridautos, Energiespeichern oder auch E-Bikes. Batteriemodule werden ab einer bestimmten Größe für das Recycling in allen untersuchten Verfahren zu Beginn demontiert [4]. Der Massenanteil von Batteriezellen bei einer typischen Traktionsbatterie liegt bei 63 %. Elektrische Bauteile (5 %) und das Gehäuse, typischerweise bestehend aus 21 % Stahl und 11 % Plastik, werden vor einer weiteren Behandlung manuell abgetrennt [45]. Eine teilweise Automatisierung dieses Verfahrensschrittes wurde von Cerdas [46] untersucht und kann zukünftig zu Kosteneinsparungen sowie höheren Sicherheitsstandards beitragen.

Eine Deaktivierung [3] (Abschnitt 5.1) der Batterien ist notwendig, um Brände und Explosionen, ausgelöst durch die Oxidation von Lithium oder Kurzschlüsse der Elektroden, zu verhindern. Batteriemodule können vor der Demontage durch Entladen deaktiviert werden, Einzelzellen werden vor oder während der Zerkleinerung durch verschiedene Verfahren deaktiviert (Abschnitt 5.1).

Das Umicore-Verfahren verwertet die deaktivierten Batterien durch eine pyrometallurgische Behandlung [7] (Abschnitt 5.3) im Schachtofen, bei der die in Schmelze gegangenen Metalle durch anschließende hydrometallurgische Auftrennung [9] zurückgewonnen werden. Die Schlacke, welche momentan noch als Zuschlagsstoff für die Betonproduktion genutzt wird, enthält neben Eisen, Aluminium, Calcium und Silicium auch den Lithiumgehalt der LIB.

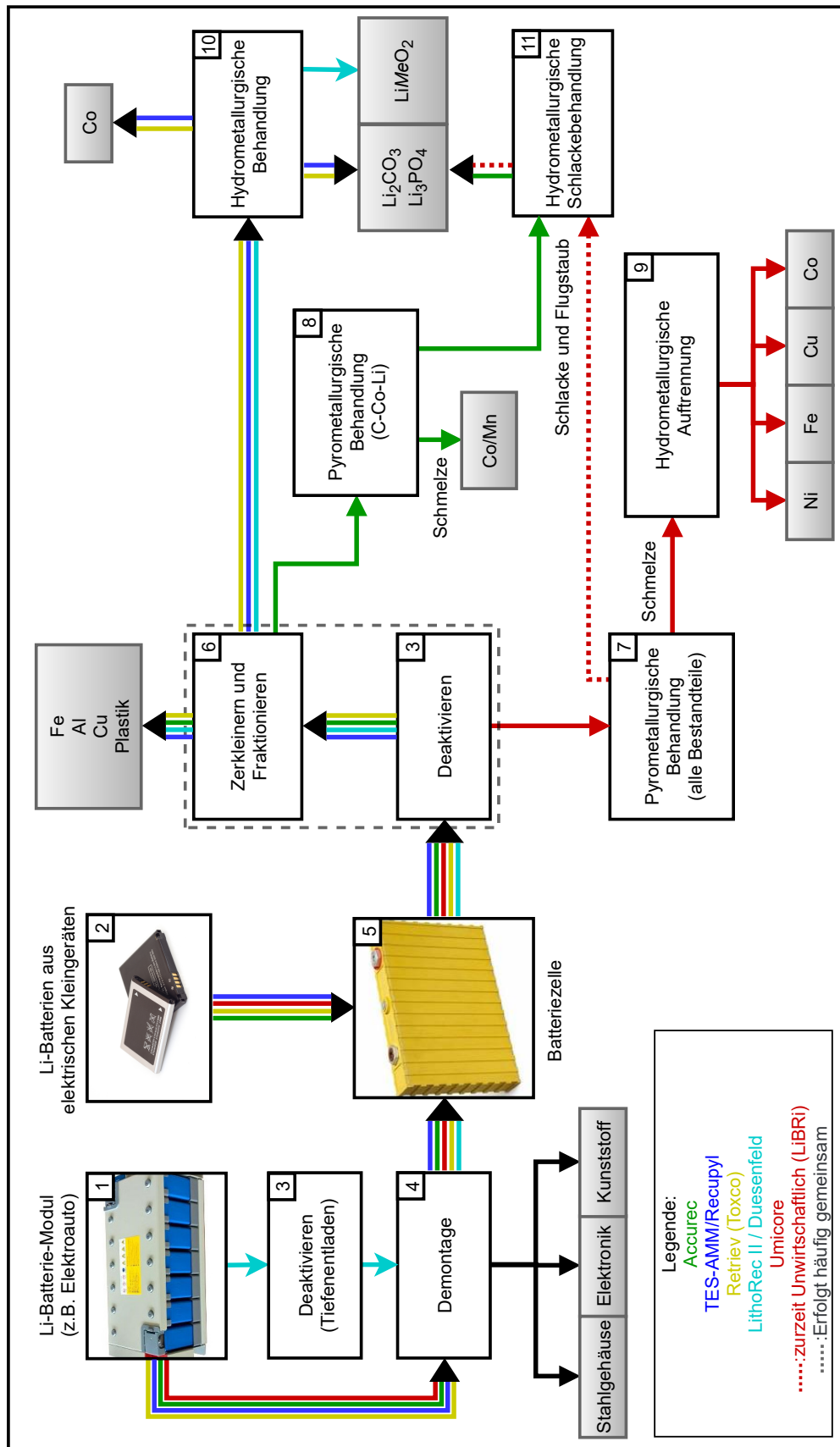


Abbildung 5.1: Industrielle Recyclingverfahren mit einer umgesetzten oder geplanten Lithium-Rückgewinnung.

Ein Verfahren zur Rückgewinnung durch eine anschließende hydrometallurgische Schlackebehandlung [11] (Abschnitt 5.5) ist mit dem LiBRi-Verfahren bereits entwickelt, mit den momentanen Massenströmen jedoch noch nicht wirtschaftlich umsetzbar.

Alle anderen Verfahren führen eine Zerkleinerung und Fraktionierung [6] durch, wobei die Deaktivierung häufig zusammen mit der Zerkleinerung stattfindet. Die Verfahren unterscheiden sich deutlich in ihrer Komplexität und Verfahrensführung. Abschnitt 5.2 beschreibt sie im Detail und gibt die hierbei erzeugten Fraktionen an. Nach der Zerkleinerung und Fraktionierung werden beim TES-AMM/Recupyl- und Retrie-Verfahren Cobalt und Lithium durch eine hydrometallurgische Behandlung [10] (Abschnitt 5.4) zurückgewonnen. LithoRec produziert mit den in der hydrometallurgischen Behandlung erzeugten Fraktionen ein Kathodenmaterial (LiMeO_2) zur Batterieherstellung.

Beim Accurec-Verfahren wird, ähnlich zum Umicore-Verfahren, eine pyrometallurgische Behandlung [8] durchgeführt. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials unterscheidet sich jedoch aufgrund der vorgeschalteten Zerkleinerung und Fraktionierung deutlich vom Umicore-Verfahren. Das je nach Batterieart in die Schmelze übergehende Cobalt oder Mangan kann ohne weitere Aufbereitung vermarktet werden. Lithium reichert sich in der Schlacke sowie in dem Flugstaub an und kann in einer anschließenden hydrometallurgischen Schlackebehandlung [11] zurückgewonnen werden.

In Tabelle 5.1 sind ausgesuchte Recyclingverfahren angegeben. Neben der industriellen Umsetzung und dem Durchsatz werden die jeweils zurückgewonnenen Elemente angegeben.

Tabelle 5.1: Übersicht Recyclingverfahren.

Prozess	Industriell umgesetzt	Durchsatz ^c ($\frac{\text{t}}{\text{a}}$)	Zurückgewonnene Elemente aus der LIB
Retrie Technologies (Toxco)	Ja	4500	Cu, Co, Al, Fe, Li
TES-AMM/Recupyl Valibat	Ja	5100	Cu, Co, Fe, Li
Accurec GmbH	Ja	7000	EL ^b Fe-Ni, Al-Cu, Al
LithoRec (Duesenfeld)	Ja	2000	EL, Cu, Co, Al, Ni, Mn, Fe, Li
Umicore Valéas TM	Ja	7000	Cu, Co, Ni, Fe
Battery Resources	Nein	-	Cu, Co, Al, Mn, Ni, Fe, Li
OnTo	Nein	-	EL, Cu, Co, Al, Fe, Li
Aalto University	Nein	-	Cu, Co, Al, Mn, Ni, Fe, Li
Sumitomo-Sony	Ja	150	Co, Ni, Fe
Akkuser Ltd.	Ja	4000	Cu, Co, Ni, Fe
Glencore plc. (Xstrata)	Ja	7000	Cu, Co, Ni
Batrec AG	Ja	200	Cu, Co, Ni, Fe
Inmetco	Ja	6000	Co, Ni, Fe

^a: [44, 45, 47, 48] ^b: Elektrolyt

5.1 Deaktivieren

Die Deaktivierung von Lithium-Ionen-Batterien ist notwendig, um die Wahrscheinlichkeit eines thermischen Durchgehens und anderer unerwünschter chemischer Reaktionen zu minimieren. Neben einer Deaktivierung für das weitergehende Recyclingverfahren erfolgt auch eine Deaktivierung für den Transport von beschädigten Batteriezellen [49]. Abbildung 5.2 zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten, um gespeicherte elektrochemische Energie auf ein Minimum herabzusetzen.

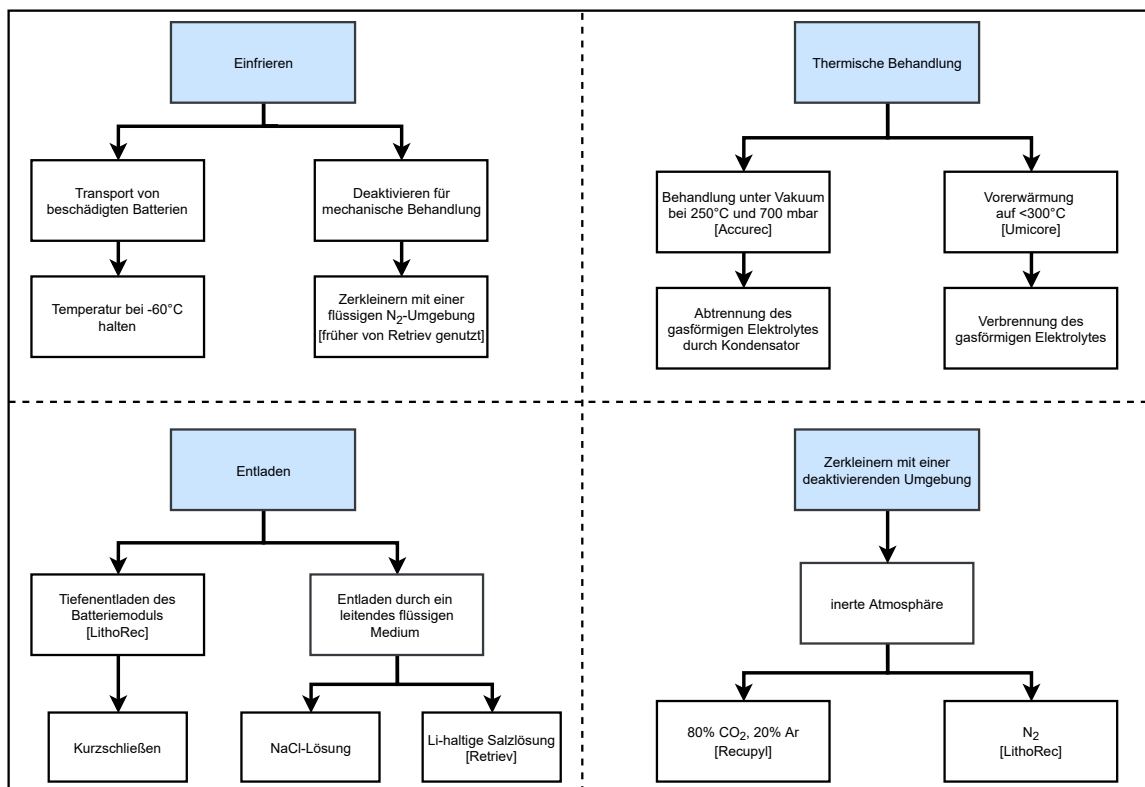


Abbildung 5.2: Möglichkeiten zum Deaktivieren von Lithium-Ionen-Batterien.

Das Einfrieren der Batteriezellen kann sowohl für den Transport als auch für die weitergehende Behandlung des Recyclingverfahrens genutzt werden. Durch eine niedrige Temperatur werden schädliche Materialien gebunden, Hitzebildung wird verhindert und das Reaktionspotential sinkt. Zusätzlich versprödet das Material, wodurch eine effizientere Zerkleinerung und Fraktionierung erfolgen kann. Das Verfahren ist jedoch sehr energieintensiv, weshalb andere Verfahren vorgezogen werden. Bei einem Gefahrentransport wird von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung [50] eine Temperatur von -65 °C empfohlen [49].

Eine Deaktivierung durch Einfrieren für das weitere Recyclingverfahren wurde von früher von Retriev als Standardverfahren und momentan bei hohem Primärbatterie-Anteil angewandt. Hierbei werden die Batterien durch Zugabe von flüssigem N_2 auf eine Temperatur von -195 °C abgekühlt, wodurch die Reaktivität der Batterien um fünf bis sechs Größenordnungen verringert wird [51].

Accurec und Umicore nutzen eine thermische Vorbehandlung zur Deaktivierung der Batterien. Hierbei verdampft der reaktive Elektrolyt und wird dadurch von der Batteriezelle abgetrennt. Accurec pyrolysiert die Batteriezellen in einem Retortenofen bei einer Temperatur von 250 - 600 °C mit 700 mbar Unterdruck. Plastikgehäuse werden dabei pyrolysiert, der verdampfende Elektrolyt wird in einem nachgeschalteten Kondensator abgetrennt und zurückgewonnen. Da der Elektrolyt verunreinigt vorliegt, ist eine direkte Wiederverwendung nicht möglich [52][47].

Beim Umicore-Verfahren wird ein Schachtofen zur pyrometallurgischen Behandlung der Batterien verwendet. Der Schacht lässt sich in drei Zonen unterteilen. In der ersten Zone wird die Temperatur der Batterien langsam erhöht, wodurch der Elektrolyt verdampfen kann. Damit die Explosionsgefahr möglichst gering bleibt, wird eine Temperatur von 300 °C nicht überschritten. Um eine Kondensation der im Ofen entstehenden Gase zu verhindern, wird eine Plasmaflamme am oberen Ende des Ofens betrieben. Die den Ofen verlassenden Gase werden durch eine zweite Plasmaflamme auf eine Temperatur >1150 °C erwärmt, wobei durch die hohe Gasenthalpie und eine chemische Reaktion mit geeigneten Zuschlagstoffen vorhandene Halogene gebunden werden. Die weitergehende Behandlung erfolgt durch Abkühlung der Gase auf <300 °C und klassische Gasreinigungsverfahren [53]. Eine Rückgewinnung des Elektrolyten ist nicht geplant.

Das Entladen einer Batteriezelle oder eines Batteriemoduls stellt eine weitere Möglichkeit zur Deaktivierung dar. Hierbei wird unterschieden zwischen der Tiefentladung eines Batteriemoduls mit anschließendem Kurzschließen und einem Entladen durch Eintauchen in ein leitendes flüssiges Medium. Eine Tiefenentladung mit anschließendem Kurzschließen wird beim LithoRec-Verfahren durchgeführt, um die folgende Demontage sicher zu ermöglichen. Das Kurzschließen der entladenen Batterien ist notwendig, um einen erneuten Anstieg der Spannung zu verhindern [49]. Das Eintauchen in ein leitendes Medium kann zum Transport oder als Vorbehandlung genutzt werden. Das derzeit angewandte Verfahren von Retrie zerkleinert die Batterien, während diese in eine lithiumhaltige Salzlösung eingetaucht sind [54]. Eine leitende NaCl-Lösung kommt als entladendes Medium ebenfalls infrage [49].

Die Zerkleinerung in einer deaktivierenden Umgebung wird beim TES-AMM/Recupy- und LithoRec-Verfahren angewandt. TES-AMM/Recupy nutzt eine Gasmischung aus 80 % CO₂ und 20 % Ar, wobei das CO₂ mit den freigesetzten, reaktiven Lithium-Ionen zu Li₂CO₃ reagiert. Beim LithoRec-Verfahren sind die Batterien bereits durch eine vorgeschaltete Entladung deaktiviert. Eine N₂-Umgebung verhindert bei der Zerkleinerung die Entflammung des freigesetzten Elektrolyten [46].

5.2 Zerkleinern und Fraktionieren

In den meisten Recyclingverfahren wird eine Zerkleinerung der Batteriezellen zum Aufschluss der enthaltenen Fraktionen durchgeführt. Wie in Abschnitt 5 dargestellt kann die Zerkleinerung zusammen mit der Deaktivierung erfolgen. Neben der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials unterscheidet sich auch die Verfahrensführung bei den Recyclingverfahren deutlich, wodurch unterschiedliche Fraktionen erzeugt werden. In diesem Abschnitt werden die jeweiligen mechanischen Behandlungen erläutert.

5.2.1 Accurec

Von 1995 bis 2016 hat das Recyclingunternehmen Accurec die Batterietypen Nickel-Cadmium und Nickel-Metallhydrid recycelt. 2016 ist zusätzlich eine Anlage zum Recycling von LIB fertiggestellt worden, welche nach einem Ausbau 2020 Kapazitäten von 7000 $\frac{t}{a}$ besitzt. Nach der Annahme werden Batterien hinsichtlich ihres jeweiligen Batteriesystems sortiert (Ni-Cd, LIB etc.) und in einem weiteren Schritt durch die jeweiligen LIB-Typen unterschieden (LCO, NMC, NCA etc.). Anschließend werden Batteriezellen durch eine manuelle Demontage aus den jeweiligen Batteriepacks freigelegt [47].

Die Batteriezellen sind beim Accurec-Verfahren durch die in Abschnitt 5.1 beschriebene thermische Vorbehandlung bereits vollständig deaktiviert. Nach einer zweistufigen Zerkleinerung durch einen Walzenbrecher und eine Schlagstiftmühle wird das aufgeschlossene Material fraktioniert. Die genaue Verfahrensführung der Fraktionierung ist nicht veröffentlicht. Anhand der genutzten Maschinen und erzeugten Fraktionen ist eine mögliche Verfahrensführung in Abbildung 5.3 angegeben.

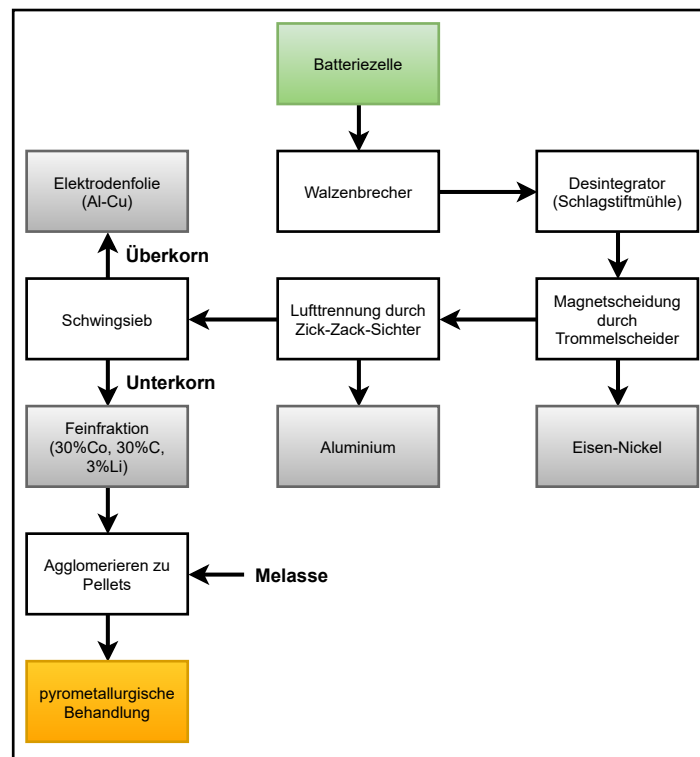


Abbildung 5.3: Mechanische Behandlung des Accurec-Verfahrens.

Ein Trommelscheider trennt die ferromagnetische Eisen-Nickel-Fraktion ab. Lufttrennung durch einen Zick-Zack-Sichter scheidet das Aluminium des Gehäuses als schwere Fraktion ab. Das Überkorn eines Schwingsiebes besteht hauptsächlich aus Aluminium- und Kupferfolie der Stromableiter, das Unterkorn wird als Feinfraktion weitergehend behandelt. Die ersten drei Fraktionen werden zur weiteren Aufbereitung an Unternehmen zur Metallveredelung verkauft. Die Feinfraktion besitzt mit 30 % Cobalt und 3 % Lithium den größten Wertgehalt. Um

die weitergehende Behandlung zu vereinfachen wird das Pulver durch Zugabe von Melasse agglomeriert [52].

5.2.2 Retrieiv

Retrieiv führte als eines der ersten Unternehmen bereits im Jahr 1992 ein Recycling von lithiumhaltigen Batterien durch. Das Verfahren wurde für ein Recycling von Primärzellen aus dem Militärssektor ausgelegt. Seit 2009 werden auch LIB verarbeitet. Das Retrieiv-Verfahren (Abbildung 5.4) besteht aus einer Mischung von mechanischer und hydrometallurgischer Behandlung. Primärbatterien und Akkumulatoren der LIB können in dem Verfahren gemeinsam recycelt werden. Ist der Gehalt an Primärbatterien hoch, wird die Deaktivierung durch flüssigen Stickstoff durchgeführt (siehe Kapitel 5.1). Bei niedrigem Gehalt erfolgt die Deaktivierung durch eine lithiumhaltige Lösung, in der die Batteriezellen während der Zerkleinerung durch eine Hammermühle eingetaucht sind. Eine Eisen-Plastik-Fraktion, welche als „Li-Ion Fluff“ bezeichnet wird, liegt als Überkorn nach Siebung vor. Abhängig vom Eisengehalt kann die Fraktion einer weiteren Behandlung zur Gewinnung des Eisens unterzogen oder muss entsorgt werden. Anschließend wird durch einen Rütteltisch vom Unterkorn eine metallhaltige Fraktion abgetrennt, die hauptsächlich aus Cobalt, Kupfer und Aluminium besteht. Sie wird an Primärmetallproduzenten weiterverkauft. Weitere Verfahrensschritte werden in der hydrometallurgischen Behandlung beschrieben.

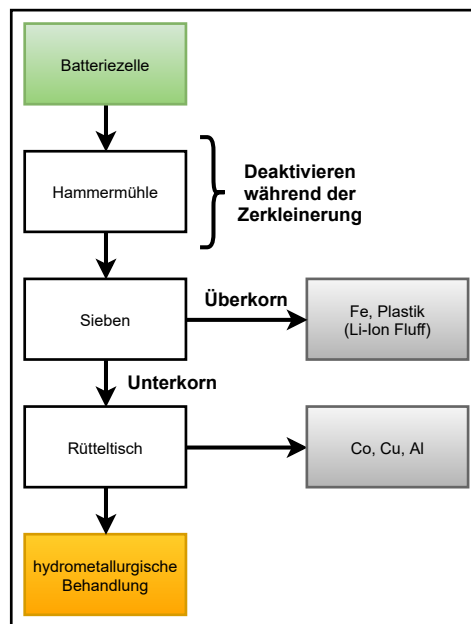


Abbildung 5.4: Mechanische Behandlung des Retrieiv-Verfahrens.

5.2.3 Recupyl/TES-AMM

Das Recupyl-Verfahren wurde im Rahmen des VALIBAT-Projektes zwischen 2000 und 2003 entwickelt und als Pilotanlage von Recupyl Valibat in Frankreich getestet. Seit 2018 sind deren Vermögenswerte dem in Singapur gegründeten Unternehmen TES-AMM zugehörig. Die mechanische Behandlung wird in Frankreich nach dem Recupyl-Verfahren durchgeführt. Die anschließende hydrometallurgische Behandlung verläuft nach einem Verfahren der TES-AMM in Singapur [55]. Beim Recupyl-Verfahren (Abbildung 5.5) erfolgt die erste Zerkleinerung durch eine langsam drehende Rotationsschere in einer inerten CO_2/Ar -Umgebung. Hierdurch wird die Batteriezelle deaktiviert, indem innere Spannungen kontrolliert freigesetzt werden und das reaktive Lithium mit dem CO_2 zu Li_2CO_3 reagiert. Eine zweite Zerkleinerungsstufe gewährleistet den vollständigen Aufschluss der Batteriezellen durch eine Prallmühle mit weniger als $90 \frac{1}{\text{min}}$. Die im ersten Zerkleinerungsschritt freigesetzten Gase werden durch eine Behandlung mit Wasser und Natron neutralisiert.

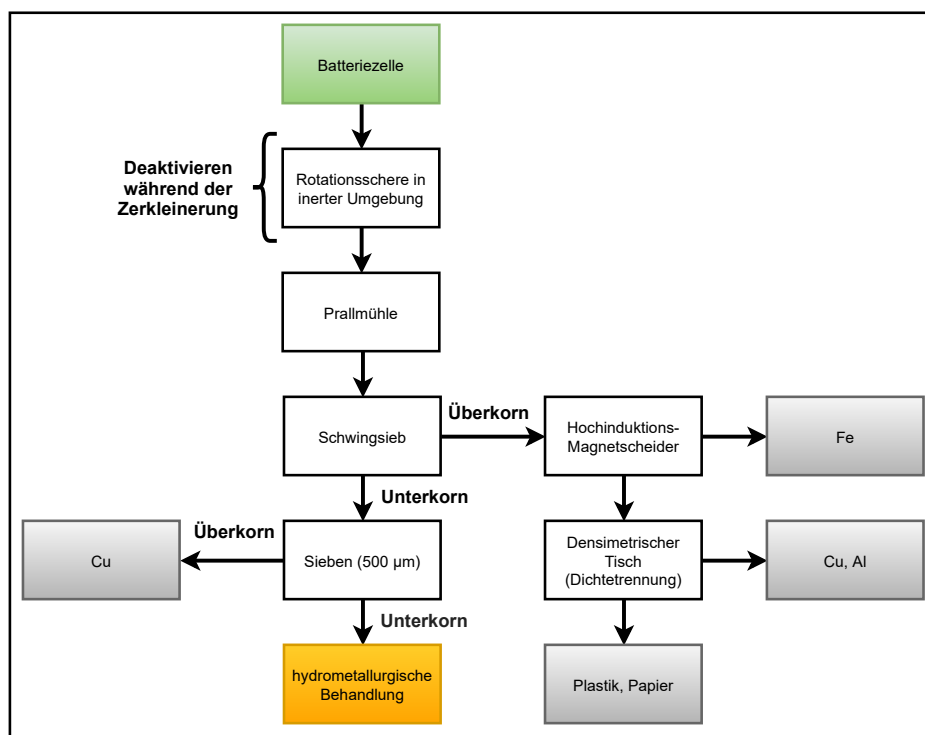


Abbildung 5.5: Mechanische Behandlung des Recupyl-Verfahrens.

Das zerkleinerte Material wird anschließend durch ein Schwingsieb (Maschenweite 3mm), einen Hochinduktions-Magnetscheider und einen densimetrischen Tisch in vier Fraktionen sortiert. Das magnetische Überkorn stellt die Eisenfraktion des Gehäuses dar, das nichtmagnetische, dichte Überkorn besteht aus Nichteisenmetallen wie Kupfer und Aluminium und das nichtmagnetische Überkorn mit geringerer Dichte setzt sich aus Plastik und Papier zusammen. Die letzte Fraktion, das Unterkorn des Schwingsiebes, wird durch ein zweites Sieb mit Maschenweite 500 µm von Überresten, hauptsächlich bestehend aus Kupfer, befreit und anschließend der hydrometallurgischen Behandlung zugeführt.

5.2.4 LithoRec

Das LithoRec-Verfahren entstand aus den Forschungsprojekten LithoRec I und LithoRec II und wird von dem 2017 gegründeten Unternehmen Duesenfeld industriell umgesetzt. Duesenfeld konzentriert sich auf das Recycling von großen Batteriepacks wie sie als Traktionsbatterien auftreten. Kleinbatterien werden in der Regel nicht recycelt.

Die mechanische Behandlung des LithoRec-Verfahrens (Abbildung 5.6) beginnt mit der Zerkleinerung durch einen Shredder in einer inerten N_2 -Umgebung. Durch eine Trocknung bei 100 - 140 °C wird der Elektrolyt verdampft und gemeinsam mit dem Abgas in einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter gereinigt sowie durch einen Kondensator abgetrennt und zurückgewonnen.

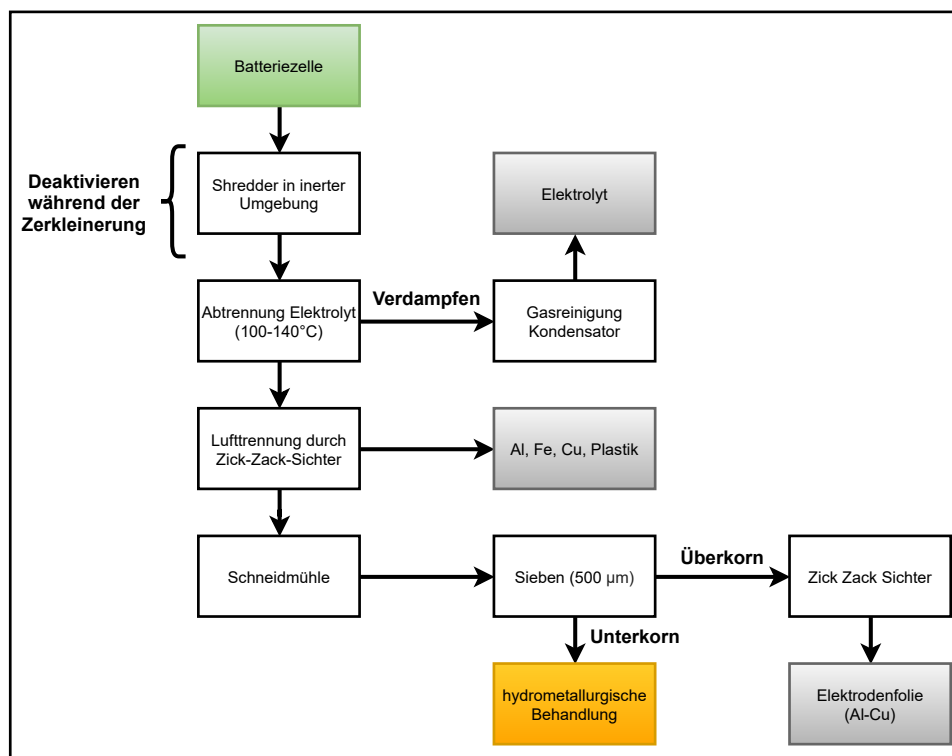


Abbildung 5.6: Mechanische Behandlung des Lithorec II-Verfahrens.

Aufgrund von noch vorhandenen Verunreinigungen ist der Elektrolyt vorerst für eine direkte Wiederverwendung nicht geeignet. Die zerkleinerte, deaktivierte Masse wird nachfolgend einer Lufttrennung durch einen Zick-Zack-Sichter unterzogen. Hierbei wird die schwere Fraktion, bestehend aus Aluminium, Eisen, Kupfer und Plastik, abgetrennt. Anschließend wird eine weitere Zerkleinerung durch eine Schneidmühle vorgenommen. Siebung mit 500 µm Maschenweite trennt das Kathodenmaterial als Unterkorn vom verbleibenden Stoffstrom ab und wird weitergehend durch hydrometallurgische Verfahren behandelt. Das Überkorn wird in einem weiteren Zick-Zack-Sichter fraktioniert. Der zurzeit wertlose Separator wird hierbei von der Elektrodenfolie, bestehend aus Aluminium und Kupfer, abgetrennt. Die jeweils erzeugten Metallfraktionen werden an Metallveredler weiterverkauft.

5.3 Pyrometallurgische Behandlung

5.3.1 Umicore

Die Pyrometallurgie ist das älteste Teilgebiet der extraktiven Metallurgie. Sie wird in trockener Umgebung bei hohen Temperaturen durchgeführt und beinhaltet die Verfahren Oxidation, Reduktion, Chlorination, Schmelzen und Verschlacken [56]. Pyrometallurgische Prozesse zeichnen sich durch eine große Reaktionsgeschwindigkeit und ihre im Verhältnis zum Durchsatz kleine Anlagengröße aus. Die Investitionskosten einer pyrometallurgischen Anlage sind groß und die Flexibilität der Verfahrensführung niedrig, bei einem hochwertigen Ausgangsstoff kann durch die große Reaktionsgeschwindigkeit dafür eine äußerst effiziente Gewinnung erreicht werden [57]. Umicore ist ein belgischer Materialtechnik- und Recyclingkonzern mit verschiedenen Geschäftsfeldern. Seit 2006 führt das Unternehmen ein Recycling von LIB und Nickel-Metallhydrid-Batterien durch (Abbildung 5.7). Die Batterien werden gemeinsam in einem Schachtofen pyrometallurgisch aufbereitet. Es ist das einzige in dieser Abhandlung behandelte Verfahren, welches auf eine mechanische Vorbehandlung verzichtet.

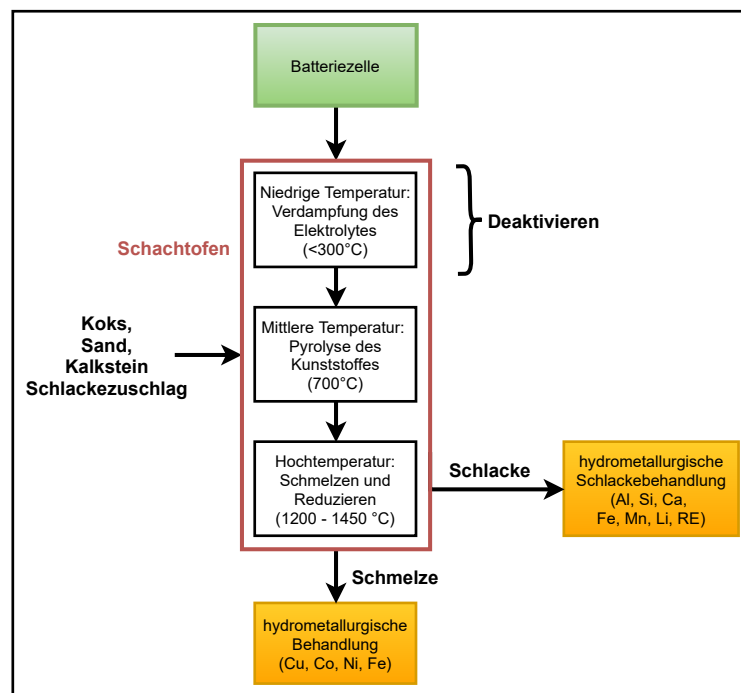


Abbildung 5.7: Pyrometallurgische Behandlung des Umicore-Verfahrens.

Der Schachtofen wird zu Beginn mit den demontierten Batteriezellen (mindestens 30 W-%, vorzugsweise >50 W-%), Koks, Sand und Kalkstein beschickt. Die Massenanteile sind von der Zusammensetzung der Batteriezellen und deren Gehäuse abhängig. Bei einem großen Massenanteil an Aluminiumgehäusen wird beispielsweise ein größerer Massenanteil an Sand und Kalkstein hinzugegeben, um die Viskosität der Schlacke niedrig genug zu halten. Die Batterien werden im Schachtofen pyrometallurgisch zu einer Schlacke-Fraktion und einer Schmelze-Fraktion verarbeitet.

Innerhalb des Schachtofens sind verschiedene Zonen für unterschiedliche Mechanismen verantwortlich. Die oberste Zone mit einer Maximaltemperatur von 300 °C dient zur Deaktivierung der Batteriezelle (siehe Abschnitt 5.1). In der mittleren Zone wird bei einer Temperatur von bis zu 700 °C die Pyrolyse von Kunststoffteilen erreicht. Die Hochtemperatur-Zone wird mit einer Temperatur von 1200 - 1450 °C betrieben. Hierbei werden die Wertmetalle Kupfer, Cobalt und Nickel sowie ein Teil des Eisens aufgeschmolzen und abgetrennt. Durch gezielte Oxidation wird ein möglichst großer Anteil des Eisens verschlackt, um den Wertgehalt der Schmelze zu steigern. Neben den Schlackebildnern Silizium und Calcium werden auch die Elemente Aluminium, Mangan und Lithium in der Schlacke gebunden. Der Anteil der anfänglich vorhandenen Wertmetalle Nickel und Cobalt in der Schlacke soll maximal 20 W-% betragen [53].

Cheret [53] präsentiert einige beispielhafte Ergebnisse der pyrometallurgischen Behandlung von LIB durch das Umicore-Verfahren. In Tabelle 5.2 wird eines dieser Beispiele mit einem durch FactSage™ berechneten Ergebnis verglichen.

Tabelle 5.2: Thermodynamisches Gleichgewicht der pyrometallurgischen Behandlung von LIB berechnet durch FactSage im Vergleich mit den Ergebnissen von Cheret.

<u>Feed</u>											
Bestandteile	Masse (kg)	Zusammensetzung (W-%)									
		Cu	Ni	Fe	Al	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Co	andere
Kalkstein	100					60					
Sand	110						100				
LIB	1200	7	2,5	35	5,0	0	0		1	14	35,5
Schlacke	200			1		38,7	34,0	11,0		0	15,3

<u>Produkte nach Cheret [53]</u>											
Bestandteile	Masse (kg)	Zusammensetzung (W-%)									
		Cu	Ni	Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Co	andere	
Schlacke	679	0,9	0,0	22,1	20,2	26,2	22,8	1,8	1,5	4,5	
Schmelze	538	14,5	5,6	50,6					29,4		

<u>Produkte berechnet durch FactSage™ ^a</u>											
Bestandteile	Masse (kg)	Zusammensetzung (W-%)									
		Cu	Ni	Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Co	andere
Schlacke	680	0	0		30,2	20,0	26,2	18,1	1,8	0,5	3,2
Schmelze	540	15,4	5,5	47,2						30,5	1,4

^a: Vollständiges Ergebnis siehe Anhang

Bei einer Temperatur von 1450 °C und einer Sauerstoffzufuhr von 425 kg_{O₂} sind vergleichbare Ergebnisse festgestellt worden. Lithium wird hierbei, wie auch in der von Cheret angegebenen Zusammensetzung, vollständig verschlackt. $\frac{2}{3}$ des Lithiumgehalts reagiert zu Lithiumoxid, $\frac{1}{3}$ zu Lithiumaluminat. In Tabelle 5.2 ist der gesamte Lithiumgehalt als Lithiumoxid angegeben.

5.3.2 Accurec

Das Ausgangsmaterial zur pyrometallurgischen Behandlung beim Accurec-Verfahren (Abbildung 5.8) besitzt einen Anteil von 30 W-% Co, 30 W-% C und 3 W-% Li. Da der große Graphit-Anteil bei der weitergehenden Behandlung problematisch ist, wird durch eine thermische Vorbehandlung der Gehalt verringert. In einem Drehrohrofen halbiert sich der Graphit-Anteil bei 800 °C auf 15 W-%. Die pyrometallurgische Behandlung erfolgt durch einen Lichtbogenofen. Als Schlackebildner wird CaO und SiO₂ verwendet. Der restliche Graphitgehalt wird verbraucht und verbessert dabei die Rückgewinnung von Cobalt oder Mangan.

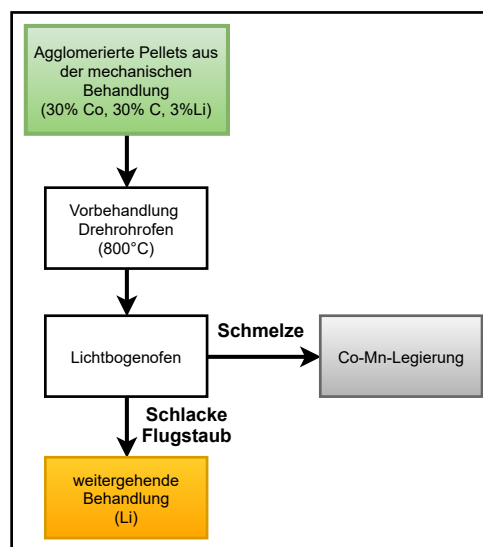


Abbildung 5.8: Pyrometallurgische Behandlung des Accurec-Verfahrens.

Es ist von einer Favorisierung für die Rückgewinnung von Cobalt auszugehen. Dies liegt an einem höheren Cobaltgehalt in den zurzeit rüchläufigen Batterien gepaart mit seinem deutlich größeren Marktwert. Mangan geht hierbei in der Schlacke verloren. Zukünftig kann sich diese Verfahrensführung jedoch ändern, da der Cobaltgehalt in Batterien geringer wird.

Die Schmelze besitzt eine Zusammensetzung, die mit Superlegierungen auf Cobaltbasis übereinstimmt und kann als solche direkt vermarktet werden. Lithium wird als unedleres Element in der Schlacke und im Flugstaub gebunden. Aufgrund des hohen Gehaltes (~20 M-% Li-Gehalt im Flugstaub, ~1,5 M-% in der Schlacke) wird eine weitergehende hydrometallurgische Behandlung zur Rückgewinnung des Lithiums durchgeführt (siehe Abschnitt 5.5) [52].

5.4 Hydrometallurgische Behandlung

Die Hydrometallurgie ist ein relativ neuer Sektor der extraktiven Metallurgie. Er umfasst die Methoden mit wässriger Umgebung und wird typischerweise bei Raumtemperatur oder nahe der Verdampfungstemperatur von Wasser durchgeführt. Verwendete Verfahren sind das Laugen von Erzen, die Fällung von Metallen oder seinen Verbindungen aus einer wässrigen Lösung und die Isolation sowie Reinigung durch Ionentauscher oder der Solventextraktion [56]. Hydrometallurgische Verfahren besitzen im Vergleich zur Pyrometallurgie einige Vorteile sowie Nachteile. Sie sind flexibler in ihrer Verfahrensführung, haben geringere Investitionskosten und können ökonomisch bei minderwertigerem Ausgangsstoff betrieben werden. Nachteilig wirkt sich die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit, eine große Anlagengröße sowie große Mengen Abwasser und Schlamm aus [57].

5.4.1 Recupyl/TES-AMM

Die von TES-AMM durchgeführte hydrometallurgische Behandlung (Abbildung 5.9) beginnt mit einer Laugung des Unterkorns aus der von Recupyl durchgeführten mechanischen Behandlung. Graphit geht dabei nicht in Lösung und kann durch Filtration abgetrennt werden. Die verwendeten Chemikalien sind nicht veröffentlicht, für die Laugung kann aufgrund des Nebenproduktes Natriumsulfat von Schwefelsäure ausgegangen werden. Der nächste Schritt ist eine Fällung und Filtration des Cobalts. Als Endprodukt wird Cobalhydroxid ($\text{Co}(\text{OH})_2$) angegeben, welches durch eine Erhöhung des pH-Wertes auf 7 - 8 (z.B. durch NaOH) ausfällt. Der letzte Schritt ist die Fällung und Filtration von Lithium durch Natriumcarbonat, wodurch Natriumsulfat als Nebenprodukt entsteht. Die Reinheit der hydrometallurgischen Endprodukte Graphit, Cobalhydroxid und Lithiumcarbonat beträgt mehr als 99 %, womit sie zur Produktion von LIB geeignet sind. [48, 58].

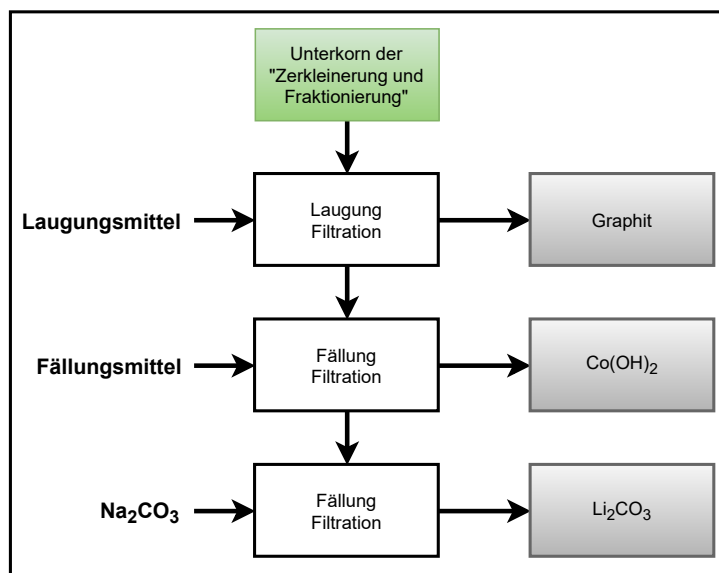


Abbildung 5.9: Hydrometallurgische Behandlung TES-AMM.

5.4.2 Retrie

Bei der hydrometallurgischen Behandlung des Retrie-Verfahrens (Abbildung 5.10) wird das in wässriger Umgebung zerkleinerte und fraktionierte Unterkorn in einen Mischtank gemeinsam mit Wasser gegeben. Um eine Bildung des hochtoxischen Gases Schwefelwasserstoff (H_2S) zu verhindern, wird der pH-Wert durch Zugabe von Lithiumhydroxid über 10 gehalten. Die Verwendung von Lithiumhydroxid verhindert eine Kontamination der im Verlaufe des Verfahrens zurückgewonnenen Lithiumprodukte. Durch Filtration wird ein Filterkuchen erzeugt, der reich an Cobalt (35 M-%) und Graphit ist. Er kann entweder direkt an die Metallindustrie vermarktet oder weiter aufbereitet werden, um hochwertiges Cobalt zu erzeugen. Die lithiumhaltige Filtrationsflüssigkeit wird entweder dem Zerkleinerungsprozess zugeführt oder in eine weiteren Mischtank gegeben, wo durch Zugabe von Natriumcarbonat oder Kohlenstoffdioxid Lithiumcarbonat ausfällt. Durch Filtration wird das Lithiumcarbonat mit einer Reinheit von $>99\%$ abgetrennt und laut Fraser [59] an die Stahlindustrie verkauft [51, 60]

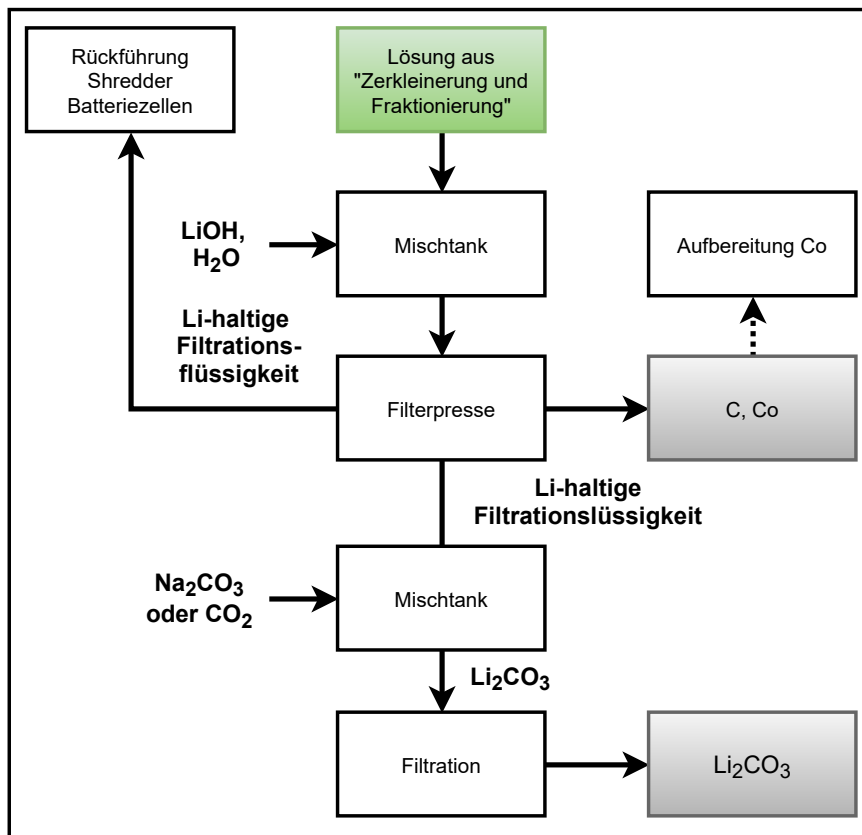


Abbildung 5.10: Hydrometallurgische Behandlung des Retrie-Verfahrens.

5.4.3 LithoRec

Die hydrometallurgische Behandlung des LithoRec-Verfahrens ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Das Unterkorn aus der mechanischen Behandlung wird einer Laugung mit Schwefelsäure und Wasser unterzogen. In diesem Schritt kann gesundheitsschädliches und korrosiv wirkendes Fluorwasserstoff-Gas abgetrennt werden, wodurch die nachfolgenden Prozesse vereinfacht und mit größerer Arbeitssicherheit durchgeführt werden können. Das durch die Laugung nicht in Lösung gebrachte Graphit wird anschließend abgetrennt. Für die Fällung von Kupfer kann entweder Natriumhydrogensulfid (NaHS) oder Eisen genutzt werden. Eisen zementiert metallischen Kupfer, durch NaHS wird Kupfersulfid erzeugt. Anschließend werden Eisen- und Aluminiumverunreinigungen durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Fällung bei einem pH-Wert von 4,3 - 8,7 abgetrennt. Eine mehrstufige Solventextraktion erzeugt die Fraktionen Nickelsulfat und Cobaltsulfat. Mangan kann durch Zugabe von Natriumcarbonat oder Natronlauge ausgefällt und zurückgewonnen werden. Abschließenden wird eine Fällung des Lithiums durch Natriumphosphat als Lithiumphosphat oder durch Natriumcarbonat als Lithiumcarbonat durchgeführt [61].

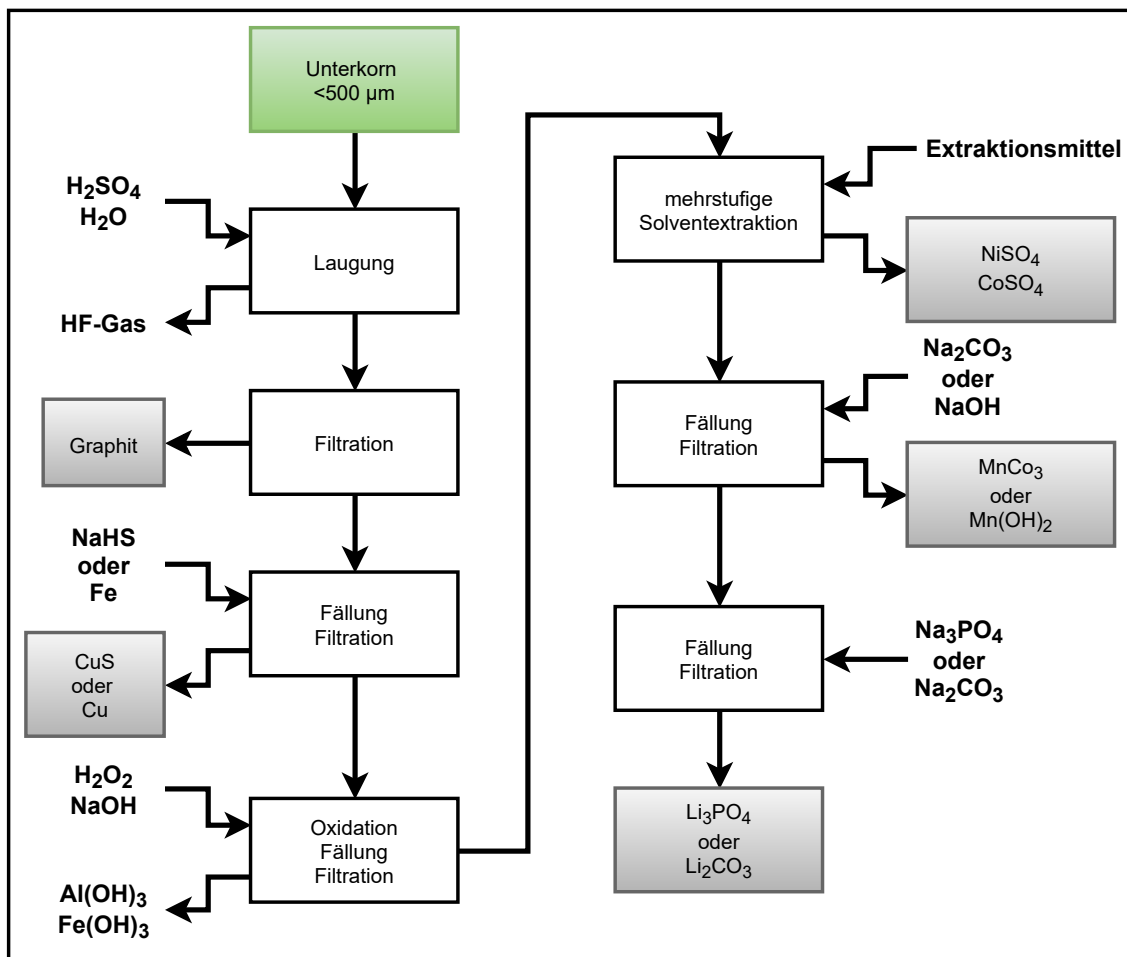


Abbildung 5.11: Hydrometallurgische Behandlung des LithoRec-Verfahrens (nach [61]).

5.4.4 Umicore

Die Schmelze der pyrometallurgisch behandelten Altbatterien aus dem Umicore-Verfahren wird in einer hydrometallurgischen Aufbereitung (Abbildung 5.12) in vermarktbare Fraktionen unterteilt. In den ersten beiden Laugungsschritten wird Kupfer und Eisen selektiv in Lösung gebracht und abgetrennt. Die verwendeten Laugungsmittel sind hierbei nicht bekannt. Anschließend erfolgt eine dritte Laugungsstufe mit Salzsäure. Eine Solventextraktion trennt Nickel als Nickelhydroxid ab und Cobalt als Cobaltchlorid. Die Rückgewinnung von Cobalt und Nickel wird mit >90 % angegeben. Nach einer Oxidation des Cobaltchlorids können sowohl Cobaltoxid (Co_3O_4) als auch Nickelhydroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) als Ausgangsstoff zur erneuten Batterieherstellung genutzt werden. Das aus der Schmelze gewonnene Eisen sowie Kupfer können ebenfalls nach einer Aufbereitung auf unterschiedliche Weise genutzt werden [53, 60].

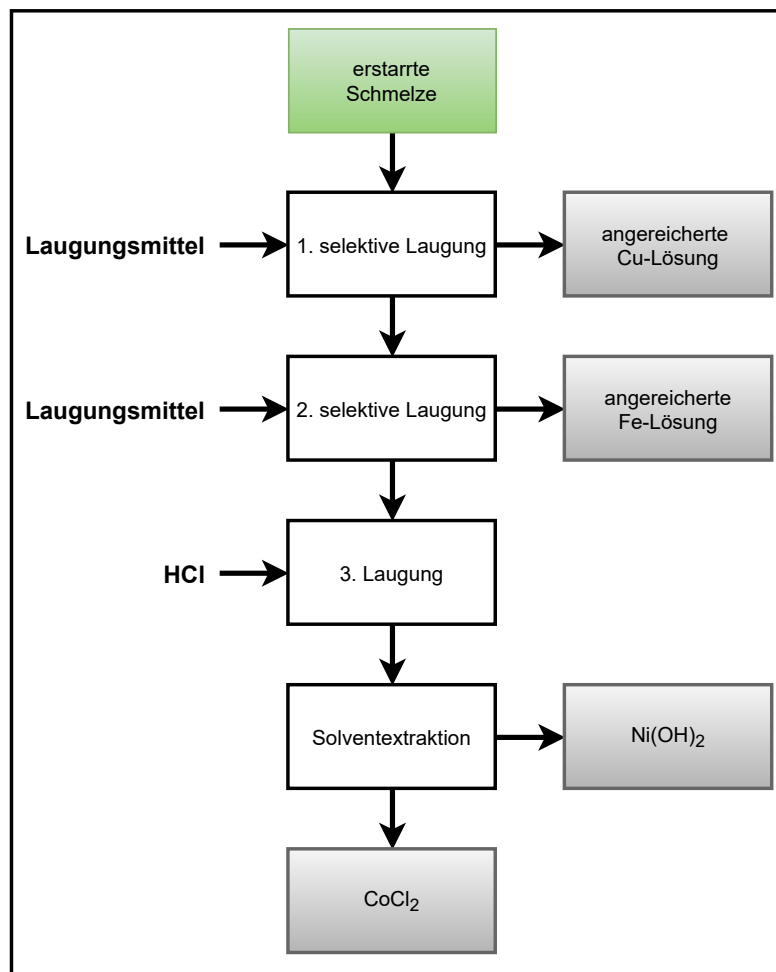


Abbildung 5.12: Hydrometallurgische Aufbereitung der Schmelze beim Umicore-Verfahren.

5.5 Hydrometallurgische Schlackebehandlung

5.5.1 Accurec

Flugstaub aus der pyrometallurgischen Behandlung besitzt beim Accurec-Verfahren mit ca. 20 M-% einen hohen Lithiumgehalt. Um den deutlich geringeren Lithiumanteil bei der Schlacke (1,5 M-%) ebenfalls durch eine hydrometallurgische Behandlung (Abbildung 5.13) zurückzugewinnen, wird sie auf $<100\ \mu\text{m}$ zerkleinert, um eine effektive Laugung zu gewährleisten. Zerkleinerte Schlacke und Flugstaub werden durch Zugabe von Schwefelsäure gelaugt, wobei als Kuppelprodukt Natriumsulfat (Na_2SO_4) entsteht. Lithium wird durch Fällung mit Natriumcarbonat und anschließende Filtration als Lithiumcarbonat zurückgewonnen. Die Rückgewinnung liegt bei bis zu 90 %, die Reinheit des Lithiumcarbonats ist $>99\ \%$ [52].

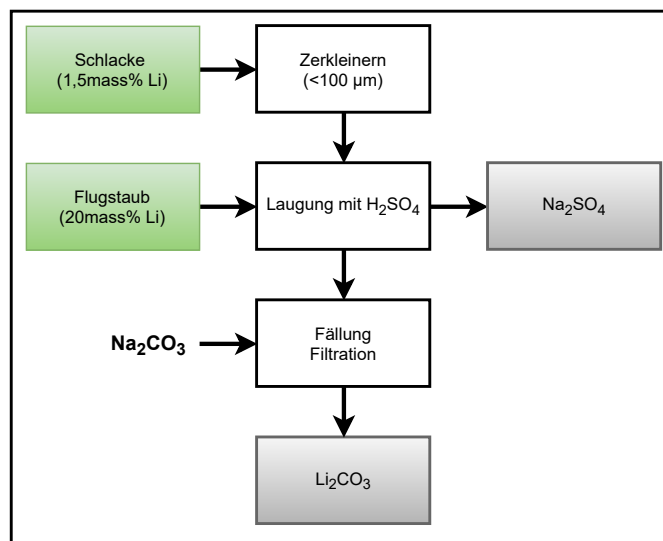


Abbildung 5.13: Hydrometallurgische Schlackebehandlung beim Accurec-Verfahren.

5.5.2 Umicore

Schlacke, die bei der pyrometallurgischen Behandlung des Umicore-Verfahrens entsteht, besitzt als Hauptbestandteile Al_2O_3 , CaO , Li_2O , MgO und SiO_2 . Bei einem Recycling von manganhaltigen Batterien tritt zusätzlich MnO in in der Schlacke auf. Die genaue Zusammensetzung variiert mit der jeweiligen Beschickung des Schachtofens durch unterschiedliche Batterietypen. Da die Nutzung von Nickel-Metallhydrid-Batterien z.B. in Hybridfahrzeugen im Verhältnis zur Nutzung von LIB geringer wird, kann zukünftig mit einem Anstieg des Lithiumanteils in der Schlacke gerechnet werden. Das LiBRi-Verfahren zielt auf eine Rückgewinnung des in der Schlacke enthaltenen Lithiums ab. Abbildung 5.14 zeigt das von Elwert [62] entwickelte hydrometallurgische Verfahren.

Zu Beginn wird die Schlacke durch eine Stabmühle auf ca. $150\ \mu\text{m}$ zerkleinert und freigelegte Legierungsstücke (Cobalt, Nickel) durch einen Magnetscheider abgetrennt. Die Laugung erfolgt durch Zugabe von Schwefelsäure. Die Kristallstruktur der Schlacke kann durch

seine Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Versuche haben gezeigt, dass eine abgeschreckte Schlacke die beste Auslaugung von Lithium mit 80 - 95 M-% ermöglicht. Die anschließende Verdünnung der Lösung verhindert durch das Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze von Lithiumcarbonat ein ungewolltes Ausfällen in den darauffolgenden Schritten. Eine Fest-Flüssig-Trennung scheidet verbleibende Feststoffe wie Gips und Silikate ab. Durch eine Anpassung des pH-Wertes auf 7 werden die Verunreinigungen Aluminium, Eisen, Silicium, verschiedene Schwermetalle und ein Teil des Sulfates als Gips ausgefällt. Das Anheben des pH-Wertes auf 12 fällt Magnesium, Sulfat und andere in der Lösung befindliche Metalle aus. Eine erste Zugabe von Natriumcarbonat fällt anschließend überschüssiges Calcium als Kalk aus. Eindampfen der Lösung ermöglicht dann die Fällung von Lithiumcarbonat durch die zweite Zugabe von Natriumcarbonat. Ein abschließender Waschvorgang mit Ethanol erzeugt Lithiumcarbonat mit einer Reinheit von ca. 98 %. Für einen Einsatz in der Batterieproduktion muss das erzeugte Lithiumcarbonat damit einer weiteren Raffination zugeführt werden [62].

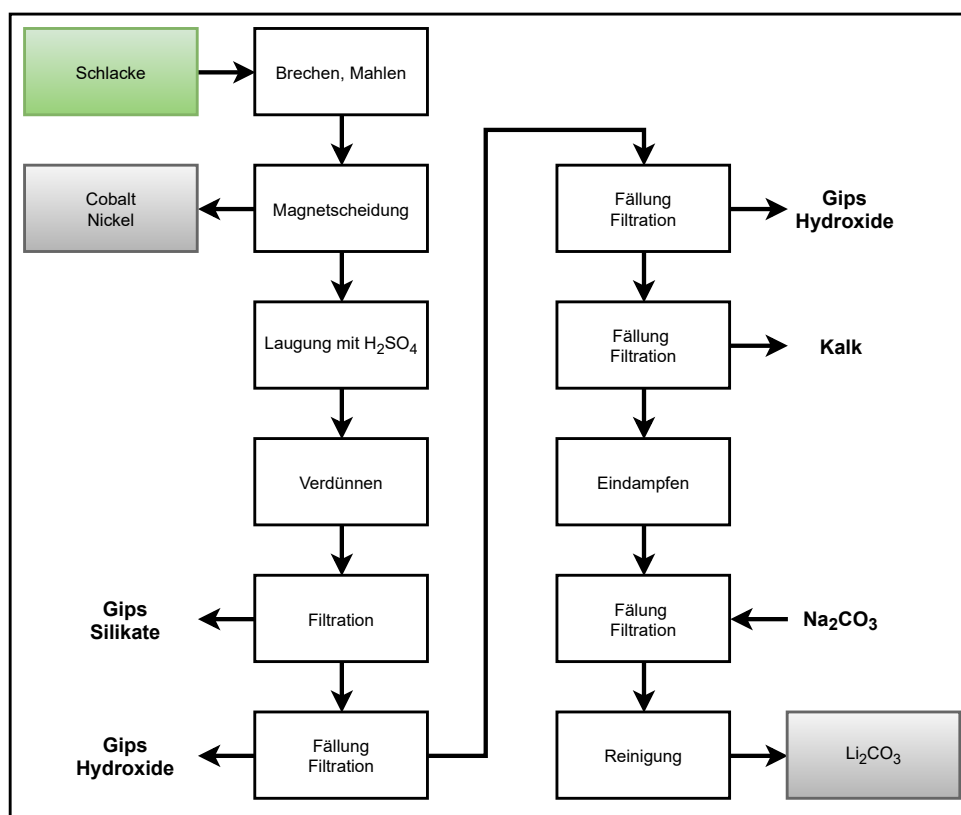


Abbildung 5.14: Verfahrensvorschlag LiBri: Hydrometallurgische Schlackebehandlung beim Umicore-Verfahren (nach [63]).

Zurzeit wird das LiBri-Verfahren noch nicht umgesetzt. Die erzeugte Schlacke wird stattdessen in der Betonproduktion als Zuschlagsstoff verwendet. Bezogen auf den Anfangsgehalt kann durch das Verfahren ca. 65 % des Lithiums zurückgewonnen werden, wobei weiteres Optimierungspotential vorhanden ist. Im Vergleich mit der Primärproduktion aus Spodumen ist das Verfahren laut Elwert [62] ökonomisch und ökologisch konkurrenzfähig.

6 Zukünftige Recyclingverfahren

6.1 OnTo

Das OnTo-Verfahren (Abbildung 6.1) verfolgt die Produktion von Anoden- und Kathodenmaterialien, welche für eine erneute Produktion von LIB geeignet sind. Durch ein patentiertes Verfahren kann auch der Elektrolyt zurückgewonnen werden. Zu Beginn werden die Batteriezellen durch das Eintauchen in eine Natriumbicarbonat-Lösung entladen. Eine Perforation des Gehäuses wird durchgeführt, um die nachfolgende Entnahme des Elektrolyts zu ermöglichen. Flüssiges CO₂ wird bei einem Druck von 62 bar der Batteriezelle zugeführt, wodurch der Elektrolyt abgeschieden und zurückgewonnen werden kann. Neben der Rückgewinnung des Elektrolyts stellt die Deaktivierung der Zelle einen weiteren Vorteil dieses Verfahrensschrittes dar.

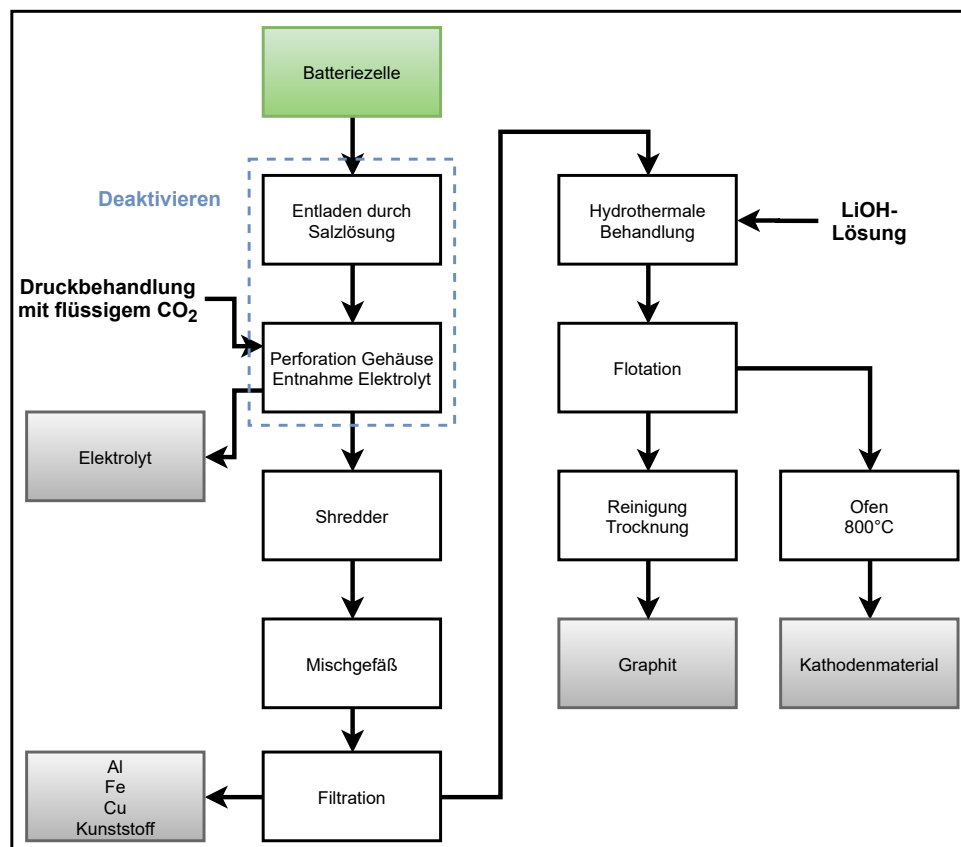


Abbildung 6.1: Verfahrensfliessbild OnTo.

Nach der Zerkleinerung durch einen Shredder wird das Material in einem Mischgefäß verrührt und so vom Binder delaminiert. Durch Filtration werden die grobkörnigen Bestandteile abgetrennt. Das Elektrodenmaterial wird einer hydrothermalen Behandlung unterzogen, welche mehrere Ziele verfolgt. Zum einen wird Lithium dem Kathodenmaterial zugeführt, zum anderen werden der Binder, Verunreinigungen wie Kupfer und Eisen und Reste des Elektrolyts gefahrenfrei aus der Suspension entfernt. Durch Flotation wird Graphit an der Wasseroberfläche abgeschöpft, das Kathodenmaterial sinkt ab und wird dort ausgetragen. Nach einer Reinigung und Trocknung kann das Graphit für neue Batterien verwendet werden. Das Kathodenmaterial wird einer thermischen Behandlung bei 800 °C zugeführt und steht ebenfalls als Ausgangsmaterial zur Batterieherstellung zur Verfügung [64, 65].

6.2 Battery Resourcers

Battery Resourcers plant die Rückgewinnung von NMC-Kathodenmaterial. Das Verfahren (Abbildung 6.2) wird als „closed loop“ bezeichnet, da das erzeugte Kathodenmaterial direkt zur Produktion von NMC-Akkumulatoren genutzt werden kann. Zur Deaktivierung werden die Batterien vor dem anschließenden Shreddern in einer leitenden wässrigen Lösung entladen. Im Labormaßstab sind Laptop- und Handyakkus verwendet worden, eine Demontage von größeren Batteriemodulen fällt somit weg. Durch magnetische Abtrennung werden Stahlkomponenten des Gehäuses abgetrennt. Das Aluminium des Anoden-Stromleiters wird durch Zugabe von NaOH in Lösung gebracht und so als $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ abgetrennt. Durch Siebung wird das Elektrodenmaterial von anderen Stoffen abgetrennt. Eine Dichtentrennung trennt Kupfer von den anderen Materialien, welche hauptsächlich aus Plastik bestehen, durch das Schwimm-/Sink-Verfahren ab. Das Elektrodenmaterial wird nach der Siebung einer hydrometallurgischen Behandlung unterzogen die mit der Laugung durch Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid beginnt. Graphit, Überreste von Plastik und Rückstände aus LiFeO_4 gehen nicht in Lösung und werden durch Filtration abgetrennt. Eisen, Aluminium und Kupfer stellen zu diesem Zeitpunkt Verunreinigungen dar und werden durch Erhöhen des pH-Wertes als Hydroxide ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Der nächste Schritt besteht aus einer Anpassung des Verhältnisses von Cobalt, Nickel und Mangan. Abhängig von dem angestrebten Kathodenmaterial wird zusätzliches Cobalt-, Nickel- oder Mangansulfat hinzugegeben und durch Erhöhung des pH-Wertes wird $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$ ausgefällt. Die Fällung von Lithiumcarbonat erfolgt durch Zugabe von Natriumcarbonat. Zur Herstellung des NMC-Kathodenmaterials wird zusätzliches Lithiumcarbonat mit den zurückgewonnenen Fraktionen vermischt und durch einen Sinterprozess bei 900 °C fertiggestellt. Die Rückgewinnung von Cobalt, Nickel und Mangan liegt bei über 90 %, Lithium wird mit ca. 80 % zurückgewonnen [66, 67, 68].

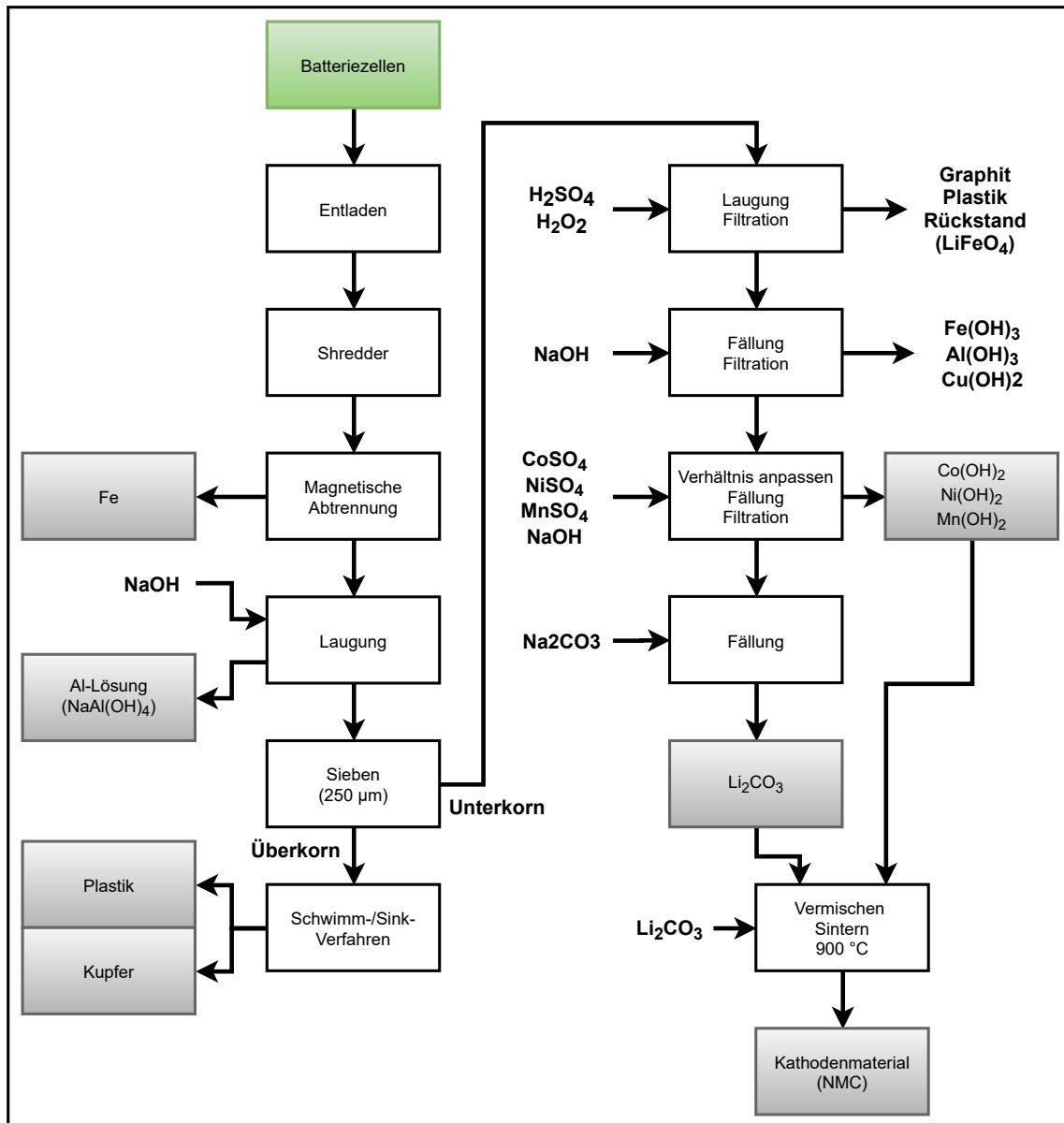


Abbildung 6.2: Verfahrensfließbild Battery Ressourcers (nach [45]).

6.3 Retrieiv

Retrieiv besitzt neben dem in Abschnitt 5 vorgestellten Verfahren ein weiteres Patent zur Behandlung von LIB. Anstatt wie in dem industriell umgesetzten Verfahren Fraktionen der einzelnen Stoffgruppen zu erzeugen, wird in dem neuen Verfahren die Produktion eines direkt nutzbaren Kathodenmaterials angezielt. Zusätzlich ist eine Rückgewinnung des Anodenmaterials Graphit möglich. Eine industrielle Umsetzung konnte zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

Abbildung 6.3 zeigt das neue Gesamtverfahren. Die mechanische Behandlung ähnelt dem

älteren Verfahren. Die Zerkleinerung wird in einer Hammermühle unter deaktivierenden Bedingungen (Besprühung mit Wasser, inerte Umgebung durch z.B. N_2) durchgeführt. Anschließend werden durch einen Rütteltisch und mehrfache Siebung alle Komponenten mit Ausnahme von Graphit und dem Kathodenmaterial abgetrennt. Durch eine Filtration wird der Wassergehalt der Suspension verringert, das Erhitzen des erzeugten Filterkuchens bei 400-700 °C zerstört den Binder und verändert die Oberflächeneigenschaften des Graphits für die anschließende Flotation. Graphit kann an der Wasseroberfläche abgeschöpft werden, das Kathodenmaterial sinkt ab und wird dort ausgetragen. Im Labormaßstab werden 64 - 71 % des Lithiums auf diese Weise als Bestandteil des Kathodenmaterials zurückgewonnen [69]. Nach einer weiteren Filtration erhält das Kathodenmaterial durch Zugabe von LiOH den benötigten Lithiumgehalt, wodurch es nach der Behandlung in einem Ofen bei 400 - 850 °C als Ausgangsmaterial für die Produktion von LIB geeignet ist [45, 69].

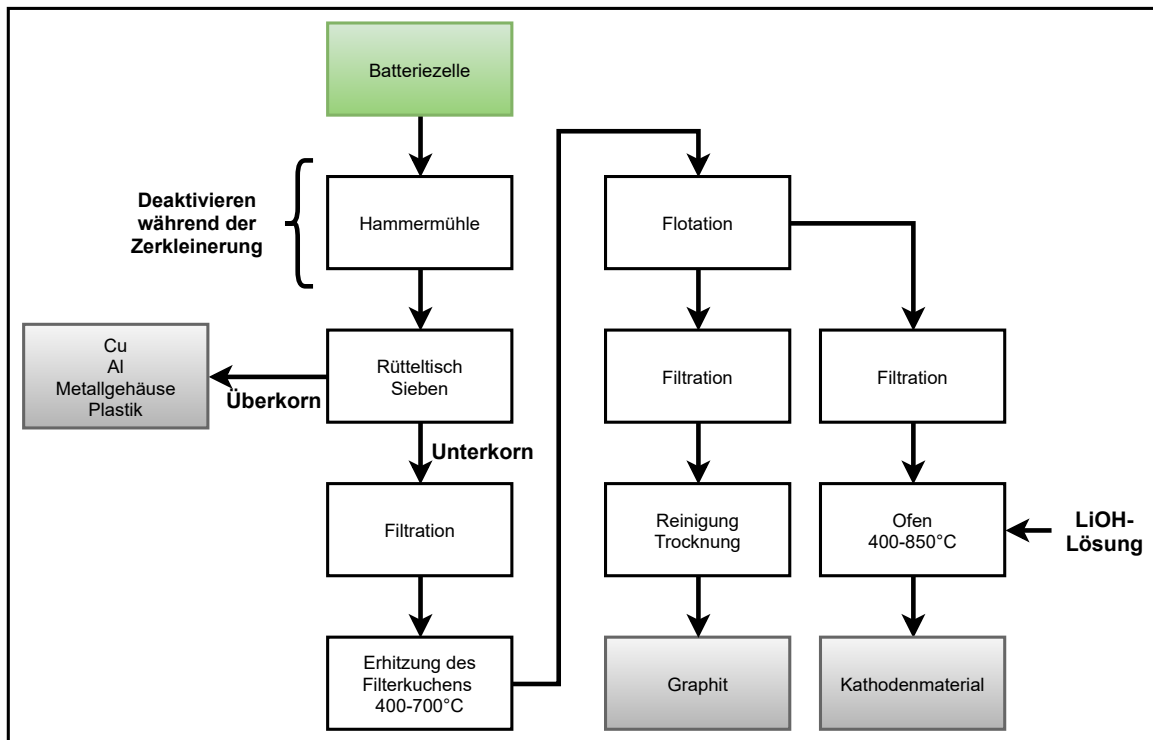


Abbildung 6.3: Verfahrensfließbild neues Retriev-Verfahren (nach [69]).

6.4 Aalto University

Das von der Aalto University und Chen vorgestellte Verfahren beschreibt eine im Labormaßstab untersuchte Rückgewinnung von bis zu 99 % des Batteriematerials. Die mechanische Vorbehandlung besteht wie in den meisten anderen Verfahren aus einer Zerkleinerung und einer Siebung, um das Elektrodenmaterial von anderen Stoffströmen abzutrennen. Im Labormaßstab wird eine manuelle Vorsortierung des Überkorns durchgeführt und anschließend

das Gehäusematerial sowie Leiterfolie in einem Drehrohrofen zu einer Al-Cu-Legierung geschmolzen. Das Elektrodenmaterial wird durch ein hydrometallurgisches Verfahren in wert-haltige Fraktionen aufgetrennt. Eine selektive basische Laugung mit NaOH bringt Aluminium in Lösung. Durch eine anschließende Röstung verbrennt das Graphit und der Binder. Eine Laugung mit H_2O_2 und H_2SO_4 bringt die restlichen Metalle in Lösung, wobei Rückstände durch eine Filtration abgetrennt werden. Die folgende mehrstufige Fällung trennt Eisen, Man-gan und Kupfer als Jarosit, Mangandioxid und Kupferhydroxid ab. Hierzu wird zuerst NaOH hinzugegeben, um Jarosit auszufällen. Anschließend fällt durch die Zugabe von Ammoniu-moxalat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) und eine Erhöhung des pH-Wertes Manganoxyd (MnO_2) aus. Durch weitere Zugabe von NaOH fällt Kupferhydroxid bei einem pH-Wert von 5,5 aus. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Schwefelsäure erneut angepasst und eine Li-Ni-Lösung durch Solventextraktion gewonnen. Das verwendete Extraktionsmittel wird nicht weiter erläutert. Durch Strippen der Lösung und weitere Zugabe von Ammoniumoxalat wird zuletzt Cobalt als Cobaltoxalat (CoC_2O_4) ausgefällt. Da die zurückgewonnenen Fraktionen der hydrometallur-gischen Behandlung nicht Elementar vorliegen, werden weitere Behandlungsschritte benötigt, um eine Nutzung für die Batterieherstellung zu ermöglichen [45, 70, 71].

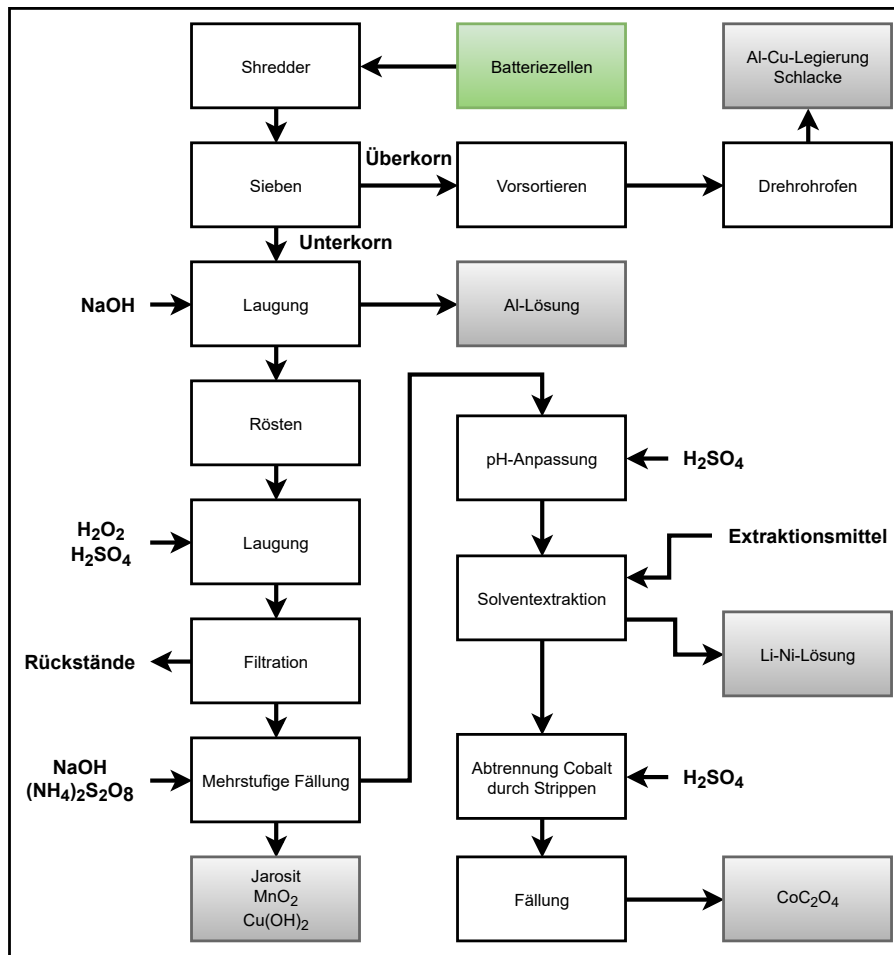


Abbildung 6.4: Verfahrensfließbild der Aalto University (nach [45]).

7 Vergleich der Recyclingverfahren

Im folgenden Abschnitt werden sowohl die industriell umgesetzten als auch die zukünftigen Recyclingverfahren verglichen, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede hervorzuheben. Hierbei werden die Verfahren wie bei Abschnitt 5 in übergeordneten Kategorien betrachtet (Deaktivieren, Zerkleinern und Fraktionieren, etc.) und die jeweilige Verfahrensführung verglichen.

Beim Ausgangsmaterial wird unterschieden in Batteriemodule und einzelne Batteriezellen. Batteriemodule benötigen eine gesonderte Vorbehandlung, bei der eine Demontage des Gehäuses und der Elektronik stattfindet, um die Batteriemodule freizulegen. Eine vorherige Entladung wird von Ekberg [72] als generell notwendig beschrieben, als deaktivierende Maßnahme wird beim LithoRec-Verfahren eine Tiefenentladung mit anschließendem Kurzschließen durchgeführt. Die Deaktivierung der einzelnen Batteriezellen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Wird die Deaktivierung zeitgleich mit der Zerkleinerung durchgeführt, stellt eine inerte Gasatmosphäre oder Flüssigkeit sicher, dass ein thermisches Durchgehen verhindert wird. Außerdem können die Altbatterien kryotechnisch behandelt werden, wobei der hohe Energiebedarf ein Problem darstellt. Eine vorgeschaltete Deaktivierung erfolgt entweder durch eine Entladung mithilfe einer leitenden Flüssigkeit oder durch das Entfernen des Elektrolyts. Der Elektrolyt wird dabei entweder thermisch verdampft (Accurec, Umicore, LithoRec) oder durch flüssiges CO₂ der Batterie entnommen (OnTo).

Zerkleinert wird, mit Umicore als Ausnahme, bei allen Recyclingprozessen. Die Zerkleinerung der beiden Retrieval-Verfahren erfolgt in einer wässrigen Umgebung, alle anderen Verfahren führen eine trockene Zerkleinerung durch. Am häufigsten werden die Batteriezellen durch einen Shredder zerkleinert. Weitere verwendete Maschinen sind Hammer-, Prall- und Schlagstiftmühlen, Walzenbrecher und Rotationsscheren. In drei der acht Verfahren (Accurec, Recupyl, LithoRec) wird eine zweite Zerkleinerungsstufe angegeben.

Accurec führt als einziges Recyclingverfahren nach der Zerkleinerung und Fraktionierung eine pyrometallurgische Behandlung durch. Umicore verzichtet auf eine Zerkleinerung und behandelt die Batterien direkt in einem Schachtofen. Durch die mechanische Vorbehandlung entsteht als Schmelze beim Accurec-Verfahren eine Cobaltlegierung, welche ohne weitere Behandlung vermarktet werden kann. Die Schmelze des Umicore-Verfahrens wird durch eine anschließende hydrometallurgische Behandlung in wirtschaftlich vermarktbare Fraktionen unterteilt. Lithium wird in der Schlacke und dem Flugstaub gebunden und kann durch hydrometallurgische Behandlung gewonnen werden. Durch die direkte pyrometallurgische Behandlung der Batteriezellen beim Umicore-Verfahrens ist die Gewinnung im Vergleich zum Accurec-Verfahren komplexer.

Eine hydrometallurgische Behandlung nach der mechanischen Behandlung ist der häufigste Verfahrensweg. Beim Retrieval-Verfahren liegt der Ausgangsstoff bereits als wässrige Lösung vor. Bei einer trockenen Zerkleinerung wird das Ausgangsmaterial zuerst durch Laugung in Lösung gebracht. Verunreinigungen und Wertmetalle können durch Zugabe von Fällungs-

7 Vergleich der Recyclingverfahren

mitteln oder Veränderung des pH-Wertes ausgefällt und durch Filtration abgetrennt werden. Industriell umgesetzte Verfahren gewinnen hauptsächlich Cobalt und Lithium zurück. Zukünftig wird hingegen ein geschlossener Kreislauf entstehen, in dem aus den hydrometallurgisch zurückgewonnenen Materialien durch Zugabe von neuem Lithiumcarbonat oder Lithiumhydroxid ein für die Batterieproduktion nutzbares neues Kathodenmaterial erzeugt wird. Hierzu wird beim OnTo- sowie dem neuen Retrie-Verfahren die Möglichkeit einer Flotation des Elektrodenmaterials genutzt, um das Anodenmaterial Graphit vom Kathodenmaterial abzutrennen und so ebenfalls zurückzugewinnen. Die Herstellung des Endproduktes erfolgt durch eine Kalzination bei 800 - 1000 °C.

Abbildung 7.1 stellt eine vereinfachte Zusammenfassung der untersuchten Recyclingverfahren dar.

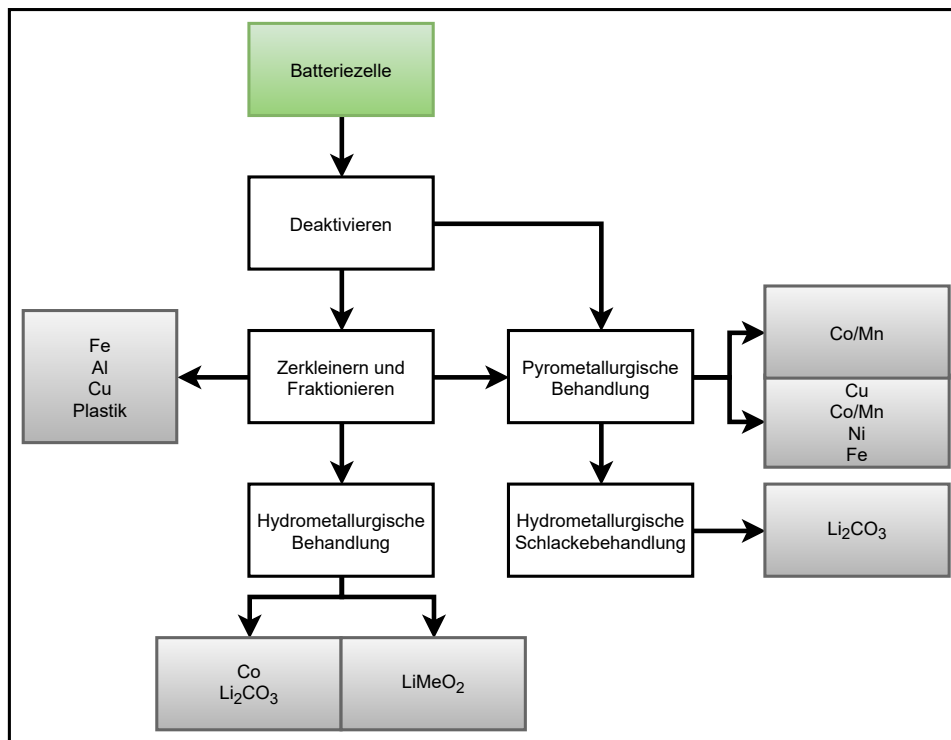


Abbildung 7.1: Vereinfachte Zusammenfassung der untersuchten Recyclingverfahren.

8 Fazit und Ausblick

Lithium besitzt durch die LIB einen bedeutenden Einfluss auf unser gegenwärtiges und zukünftiges Leben. Alternative Batteriesysteme mit vergleichbaren Eigenschaften werden entwickelt, eine industrielle Umsetzung ist in naher Zukunft jedoch nicht zu erwarten. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Überblick über die Gewinnung von Lithium aus primären und der Rückgewinnung aus sekundären Quellen zu schaffen. Lithium besitzt durch seine besonderen physikalischen Eigenschaften unterschiedliche Anwendungsgebiete. Die Verwendung in LIB macht hierbei den größten Marktanteil aus und stellt den Fokus dieser Arbeit dar. Die wichtigsten gehandelten Lithiumverbindungen sind in absteigender Reihenfolge Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid und Lithiumchlorid. Lithiummetall kann durch Elektrolyse hergestellt werden, besitzt jedoch ein vergleichsweise kleines Anwendungsgebiet.

Durch Abbildung 3.1 wird einen Überblick der aktuellen und potentiell zukünftigen Verfahren zur Primärproduktion von Lithium gegeben. Die derzeitige Primärproduktion erfolgt durch zwei Quellen, der Gewinnung aus Salzseen und aus Mineralen. Die Gewinnung aus Salzseen stellt die kostengünstigere Gewinnung dar und wird hauptsächlich im südamerikanischen Raum, aber auch in China und der USA angewandt. Die Gewinnung erfolgt durch eine Förderung der Sole in Verdampfungsbecken, wo durch Sonneneinstrahlung der Wassergehalt verringert wird und dadurch verschiedene Salze ausfallen. Anschließend wird das enthaltene Lithiumchlorid durch Karbonation als Lithiumcarbonat ausgefällt und aufgereinigt. Wichtige Einflussfaktoren für eine wirtschaftliche Gewinnung sind ein trockenes Klima, die Zusammensetzung der Sole und dessen Lithiumkonzentration. Neue Verfahren, bei denen eine Konzentration zum Beispiel durch Ionentauscher oder Solventextraktion vorgenommen wird, sind unabhängiger von diesen Faktoren und könnten zukünftig eine alternative Gewinnung ermöglichen. Weitere Vorteile sind höhere Ausbeuten und Kapazitäten sowie ein geringerer Wasserverbrauch, da die Sole vollständig zurückgeführt werden kann und so keine Einflussnahme auf den Grundwasserspiegel entsteht.

Die Gewinnung aus Mineralen wie Spodumen, Lepodolit oder Petalit ist die zweite Option, welche Australien zum größten Produzenten von Lithiumverbindungen gemacht hat. Spodumen ist hierbei das mit Abstand wichtigste Mineral. Nach einer Zerkleinerung und Anreicherung wird die Gitterstruktur durch Feuersetzen verändert und damit α -Spodumen in β -Spodumen umgewandelt, wodurch die anschließende Laugung verbessert wird. Mehrstufige hydrometallurgische Reinigungsschritte erzeugen eine Lösung, aus der durch Kristallisation Lithiumhydroxid oder durch Fällung mit Natriumcarbonat Lithiumcarbonat gewonnen wird. Neben den beiden industriell genutzten Quellen gibt es weitere Lithiumvorkommen in Tonerden, geothermalen Gewässern, Sole in Verbindung mit Ölfeldern und dem Meerwasser. Mit einer steigenden Nachfrage für Lithium können sie einen wichtigen Beitrag zur Versorgungssicherheit leisten, weshalb Verfahren zur Gewinnung zurzeit entwickelt und optimiert werden.

Das Recycling von LIB wird von mehreren Unternehmen mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt. Derzeit stellen industriell umgesetzte Verfahren die Rückgewinnung von Metallen wie Cobalt und Nickel aufgrund des höheren Wertgehaltes in den Vordergrund. In einigen Verfahren wird dabei das Lithium nicht zurückgewonnen, andere gewinnen das Alkalimetall in unterschiedlichen Qualitäten zurück, wodurch eine Verwendung in der Batterieproduktion wegfällt. Durch Abbildungen 5.1 werden industriell umgesetzte Recyclingverfahren zusammengefasst, die eine Gewinnung von Lithium beinhalten.

Nach einer Fraktionierung der Bestandteile können die Bestandteile in gewünschten Mengenverhältnissen zu neuen Elektrodenmaterialien verarbeitet werden. Liegt eine Traktionsbatterie oder ein anderes Batteriepack vor, beginnt der Recyclingprozess mit der Demontage in einzelne Zellen. Anschließend wird eine Deaktivierung der Batteriezelle, häufig in Verbindung mit der Zerkleinerung durchgeführt. Durch eine mechanische Behandlung werden Fraktionen erzeugt, die entweder direkt vermarktbare sind oder weitere Behandlungsschritte durchlaufen. Pyrometallurgische Verfahren werden entweder ohne eine mechanische Vorbehandlung angewandt oder für das werthaltige Kathodenmaterialien durchgeführt. Cobalt und Nickel gehen hierbei in die Schmelze und können so zurückgewonnen werden, Lithium wird in der Flugasche und Schlacke angereichert. Eine anschließende hydrometallurgische Schlackebehandlung ermöglicht die Rückgewinnung des Lithiums. Die meisten vorgestellten Verfahren nutzen eine hydrometallurgische Behandlung des mechanisch erzeugten Feingutes, um die werthaltigen Kathodenmaterialien zurückzugewinnen. Zurzeit ist die Fraktionierung in einzelne Metallverbindungen Stand der Technik. Zukünftig werden Recyclingverfahren eine Kreislaufführung der Ausgangsstoffe anzielen, wodurch am Ende ein Kathodenmaterial zur erneuten Herstellung von LIB entsteht.

Die Primärproduktion von Lithium wird durch eine steigende Nachfrage in den kommenden Jahren weiter ausgebaut werden. Bestehende Produktionsstätten müssen vergrößert und gleichzeitig neue Quellen erschlossen werden, um eine Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Die Gewinnung aus nicht optimalen Quellen wie dem Salar de Uyuni mit seinem hohen Magnesiumgehalt und stärkeren Regenfall wird durch einen steigenden Lithiumpreis industriell umgesetzt werden. Alternative Gewinnungen aus geothermalen Gewässern oder dem Meerwasser können zukünftig weitere Produktionskapazitäten bereitstellen. Das Recycling von LIB wird durch größer werdende Rücklaufmengen an Bedeutung hinzugewinnen. Durch das sich verändernde Kathodenmaterial werden flexible Prozesse benötigt, die ein möglichst großes Spektrum der enthaltenen kritischen Metalle zurückgewinnen können. Dadurch wird zum einen ein wirtschaftlicher Betrieb gewährleistet, da neue Kathodenmaterialien meistens kostengünstigere Bestandteile besitzen, zum anderen wird die Primärproduktion dieser kritischen Metalle entlastet und eine Kreislaufführung vorangetrieben.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Anwendungsgebiete für Lithium	3
3.1	Generelles Fließbild zur Primärproduktion von Lithium.	6
3.2	Gewinnung aus Salzseen	8
3.3	Gewinnung aus lithiumhaltigen Erzen	11
4.1	Prinzipskizze einer Lithium-Ionen-Zelle	15
4.2	Leistungsbereich derzeitiger und potentiell zukünftiger Batteriesysteme . . .	17
5.1	Industrielle Recyclingverfahren mit einer umgesetzten oder geplanten Lithium-Rückgewinnung.	19
5.2	Möglichkeiten zum Deaktivieren von Lithium-Ionen-Batterien.	21
5.3	Mechanische Behandlung des Accurec-Verfahrens.	23
5.4	Mechanische Behandlung des Retrie-Verfahrens.	24
5.5	Mechanische Behandlung des Recupyl-Verfahrens.	25
5.6	Mechanische Behandlung des Lithorec II-Verfahrens.	26
5.7	Pyrometallurgische Behandlung des Umicore-Verfahrens.	27
5.8	Pyrometallurgische Behandlung des Accurec-Verfahrens.	29
5.9	Hydrometallurgische Behandlung TES-AMM.	30
5.10	Hydrometallurgische Behandlung des Retrie-Verfahrens.	31
5.11	Hydrometallurgische Behandlung des LithoRec-Verfahrens	32
5.12	Hydrometallurgische Aufbereitung der Schmelze beim Umicore-Verfahren. .	33
5.13	Hydrometallurgische Schlackebehandlung beim Accurec-Verfahren.	34
5.14	Verfahrensvorschlag LiBRi: Hydrometallurgische Schlackebehandlung beim Umicore-Verfahren	35
6.1	Verfahrensfließbild OnTo.	36
6.2	Verfahrensfließbild Battery Ressourcers	38
6.3	Verfahrensfließbild neues Retrie-Verfahren	39
6.4	Verfahrensfließbild der Aalto University	40
7.1	Vereinfachte Zusammenfassung der untersuchten Recyclingverfahren.	42
.1	Ergebnisse FactSage: Feed und Gasphase.	47
.2	Ergebnisse Factsage: Schlacke und Schmelze.	48

Tabellenverzeichnis

2.1	Lithiumverbindungen mit ihrem Lithiummetall- und LCE-Gehalt.	2
3.1	Gewinnung von Lithium aus Salzseen.	9
3.2	Ausgewählte Mineralvorkommen.	10
3.3	Wichtige Minerale zur Primärgewinnung von Lithium.	10
4.1	LIB-Typen.	14
5.1	Übersicht Recyclingverfahren.	20
5.2	Thermodynamisches Gleichgewicht der pyrometallurgischen Behandlung von LIB berechnet durch FactSage im Vergleich mit den Ergebnissen von Cheret.	28

Anhang

```
(kg) 100 CaCO3 + 110 SiO2 + 84 Cu + 30 Ni +
(1000,1,s1-FactPS,#1) (1000,1,s1-FactPS,#1) (1000,1,s-FactPS,#1) (1000,1,s-F
(kg) 420 Fe + 60 Al + 12 Li2O + 168 Co +
(1000,1,s1-FactPS,#1) (1000,1,s-FactPS,#1) (1000,1,s-FactPS,#1) (1000,1,s1-F
(kg) 0 Cr + 242.4 CO2 + 80 CaO + 68 SiO2 +
(1000,1,s-FactPS,#1) (1000,1,g-FactPS,#1) (1000,1,s-FactPS,#1) (1000,1,s1-Fa
(kg) 22 Al2O3 + 0 FeO + 400 C + 649.5 O2 =
(1000,1,s1-FactPS,#1) (1000,1,s-FactPS,#1) (1000,1,s1-FactPS,#1) (1000,1,g-F
```

```
39810.      mol      gas_ideal
(1.2262E+06 gram, 39810. mol, 5.7036E+06 litre, 2.1498E-04 gram.cm-3)
(1450 C, 1 bar,      a=1.0000)
( 0.82562          CO          + 5.3042E-15      Li2O2
+ 0.17434          CO2         + 5.0879E-17      Si
+ 3.7738E-05       Cu          + 1.4551E-17      C
+ 5.1366E-06       Fe          + 8.8516E-18      Ni(CO)4
+ 2.8741E-06       Li          + 7.9672E-18      AlO2
+ 9.3498E-07       Co          + 5.4082E-18      Al2O
+ 2.2177E-07       Ni          + 3.3690E-18      Al2O2
+ 3.2695E-08       FeO         + 3.8976E-22      Al2O3
+ 2.1017E-08       SiO         + 1.2187E-22      C2
+ 8.9745E-09       Cu2         + 8.0816E-23      O3
+ 1.0579E-09       O           + 2.1590E-24      C3
+ 8.7986E-10       Li2O        + 2.6762E-25      Fe(CO)5
+ 3.4505E-10       O2          + 1.4365E-25      SiC2
+ 2.2423E-10       LiO         + 1.2245E-25      AlC
+ 9.9223E-11       CuO         + 8.0226E-26      Ca2
+ 8.2688E-11       NiO         + 2.2685E-26      SiC
+ 3.6278E-11       SiO2        + 1.4333E-27      AlC2
+ 8.5807E-12       Ca          + 4.2222E-28      Al2
+ 4.2854E-13       Li2         + 4.1077E-29      Si2
+ 6.3329E-14       AlO         + 1.1769E-30      Si2C
+ 4.4498E-14       CaO         + 1.3543E-32      C4
+ 2.7848E-14       C3O2        + 2.9365E-34      Al2C2
+ 2.0350E-14       C2O         + 1.0819E-35      C5
+ 1.7286E-14       Al          + 8.9080E-40      Si3)
```

Abbildung .1: Ergebnisse FactSage: Feed und Gasphase.

```

+ 679.61      kg      Slag-liq
  (6.7961E+05 gram, 10089. mol)
    (1450 C, 1 bar,      a=1.0000)
      ( 18.119      wt.% Al2O3
      + 26.191      wt.% SiO2
      + 20.016      wt.% CaO
      + 30.216      wt.% FeO
      + 1.0459      wt.% Fe2O3
      + 0.66031     wt.% CoO
      + 1.0440E-02  wt.% NiO
      + 9.2420E-02  wt.% Cu2O
      + 1.2226      wt.% Li2O
      + 2.3263      wt.% LiAlO2
      + 9.8925E-02  wt.% LiFeO2)

```

```

+ 540.11      kg      LIQUID
  (5.4011E+05 gram, 9639.2 mol)
    (1450 C, 1 bar,      a=1.0000)
      ( 9.2278E-07  wt.% Al
      + 6.1017E-03  wt.% C
      + 4.3841E-11  wt.% Ca
      + 30.451      wt.% Co
      + 15.431      wt.% Cu
      + 47.212      wt.% Fe
      + 5.5440      wt.% Ni
      + 1.3561      wt.% O
      + 1.7913E-05  wt.% Si
      + 9.3180E-07  wt.% CaO)

```

Abbildung .2: Ergebnisse Factsage: Schlacke und Schmelze.

Literatur

- [1] Roskill. *Lithium-ion Batteries: Outlook to 2029, 4th Edition*. 2020. URL: <https://roskill.com/market-report/lithium-ion-batteries/>.
- [2] J. Mähliß. *Trends im Lithium-Ionen-Batterie-Markt*. 2020. URL: <https://www.vde.com/resource/blob/1954528/be19b6edcad2be323ce8cc64851-51cd8/download---praesentation-maehliss-data.pdf>.
- [3] Linda Gaines u. a. „Life-Cycle Analysis of Production and Recycling of Lithium Ion Batteries“. In: *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* 2252.1 (2011), S. 57–65. ISSN: 0361-1981. DOI: 10.3141/2252-08.
- [4] Alexandre Chagnes und Jolanta Światowska, Hrsg. *Lithium process chemistry: Resources, extraction, batteries, and recycling*. Amsterdam Netherlands: Elsevier, 2015. ISBN: 0128014172.
- [5] Erwin Riedel und Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. 8. Aufl. De Gruyter Studium. Berlin: de Gruyter, 2011. ISBN: 978-3-11-022566-2.
- [6] British Geological Survey. *Mineral profile: Lithium*. 2016. URL: <https://www.bgs.ac.uk/news/mineral-profile-lithium/>.
- [7] Harry H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten ; mit vielen tabellarischen Zusammenstellungen*. Stuttgart: Hirzel, 1999. ISBN: 3-7776-0736-3.
- [8] USGS National Minerals Information Center. *Lithium Data Sheet - Mineral Commodity Summaries 2020*. 2020. URL: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>.
- [9] Albemarle. *Butyllithium*. URL: <https://www.albemarle.de/products/butyllithium>.
- [10] S. Locke Bogart. „Fusion Power and the Potential Lithium Requirement“. In: *Lithium Resources and Requirements by the Year 2000*. URL: <https://pubs.usgs.gov/pp/1005/report.pdf>.
- [11] Brian W. Jaskula. *Lithium: 2017 Minerals Yearbook*. 2020. URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>.
- [12] Joachim Harder. *Boom - Neue Zeitrechnung für Lithium*. 2017. URL: https://www.at-minerals.com/de/artikel/at_Boom_2849518.html.
- [13] Tam Tran und Van T. Luong. „Lithium Production Processes“. In: *Lithium Process Chemistry*. Elsevier, 2015, S. 81–124. ISBN: 9780128014172. DOI: 10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7.

- [14] BGR. *Lithium: Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe*. 2020. URL: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/rohstoff-steckbrief_li.html.
- [15] Wissenschaftliche Dienste - Deutscher Bundestag. *Lithium: Vorkommen, Abbau und ökologische Auswirkungen in Bolivien*. 2019. URL: <https://www.bundestag.de/resource/blob/627440/21dc4b97c8404198595dec98a4506a79/WD-8-135-18-pdf-data.pdf>.
- [16] Michael Schmidt. *DERA Rohstoffinformation Nr. 33: Rohstoffrisikobewertung Lithium*. 2017. URL: https://www.deutsche-rohstoffagentur.de/DERA/DE/Downloads/Studie_lithium_2017.pdf?__blob=publicationFile&v=2.
- [17] Patrice Christmann u. a. „Global Lithium Resources and Sustainability Issues“. In: *Lithium Process Chemistry*. Elsevier, 2015, S. 1–40. ISBN: 9780128014172. DOI: 10.1016/B978-0-12-801417-2.00001-3.
- [18] Susanne Götze. *Kehrseite der Energiewende: Lithium-Abbau in Südamerika*. 2019. URL: https://www.deutschlandfunk.de/lithium-abbau-in-sued-amerika-kehrseite-der-energiewende.724.de.html?dram:article_id=447604.
- [19] *Wasser, Sole, Umweltschutz: Über den Lithium-Abbau im Salar de Atacama*. URL: <https://www.elektroauto-news.net/2020/wasser-sole-umweltschutz-ueber-lithium-abbau-salar-de-atacama>.
- [20] Basudev Swain. „Recovery and recycling of lithium: A review“. In: *Separation and Purification Technology* 172 (2017), S. 388–403. ISSN: 13835866. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [21] Nasim Kh. Salakjani, Pritam Singh und Aleksandar N. Nikoloski. „Production of Lithium – A Literature Review Part 1: Pretreatment of Spodumene“. In: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (2019), S. 1–14. ISSN: 0882-7508. DOI: 10.1080/08827508.2019.1643343.
- [22] M. Oliazadeh u. a. „Flowsheet Development for Benefication of Lithium Minerals from Hard Rock Deposits“. In: *Extraction 2018*. Hrsg. von Boyd R. Davis u. a. The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 2293–2307. ISBN: 978-3-319-95021-1. DOI: 10.1007/978-3-319-95022-8_192.
- [23] Pankaj K. Choubey u. a. „Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources“. In: *Minerals Engineering* 89 (2016), S. 119–137. ISSN: 08926875. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.01.010.
- [24] Steve H. Mohr, Gavin M. Mudd und Damien Giurco. „Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections“. In: *Minerals* 2.1 (2012), S. 65–84. DOI: 10.3390/min2010065.

- [25] *Nachhaltigkeit im Blick: Lithium aus dem Oberrheingraben für Batterien*. URL: <https://www.tiefengeothermie.de/news/nachhaltigkeit-im-blick-lithium-aus-dem-oberrheingraben-fuer-batterien>.
- [26] Pankaj K. Choubey u. a. „Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs)“. In: *Minerals Engineering* 110 (2017), S. 104–121. ISSN: 08926875. DOI: 10.1016/j.mineng.2017.04.008.
- [27] Mamadou S. Diallo, Madhusudhana Rao Kotte und Manki Cho. „Mining Critical Metals and Elements from Seawater: Opportunities and Challenges“. In: *Environmental science & technology* 49.16 (2015), S. 9390–9399. DOI: 10.1021/acs.est.5b00463.
- [28] Sixie Yang u. a. „Lithium Metal Extraction from Seawater“. In: *Joule* 2.9 (2018), S. 1648–1651. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2018.07.006.
- [29] Syouhei Nishihama, Kenta Onishi und Kazuharu Yoshizuka. „Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods“. In: *Solvent Extraction and Ion Exchange* 29.3 (2011), S. 421–431. ISSN: 0736-6299. DOI: 10.1080/07366299.2011.573435.
- [30] Namil Um und Tetsuji Hirato. „Precipitation behavior of Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , and Mn(OH)_2 from CaCl_2 , MgCl_2 , and MnCl_2 in $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process“. In: *Hydrometallurgy* 146 (2014), S. 142–148. ISSN: 0304386X. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.04.006.
- [31] Gregorius Rionugroho Harvianto, Seok-Hyeon Kim und Chang-Sik Ju. *Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueoussolution and its application to seawater // Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater*. Bd. 35. 2016. DOI: 10.1007/s12598-015-0453-1.
- [32] Tsuyoshi Hoshino. „Development of technology for recovering lithium from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane“. In: *Fusion Engineering and Design* 88.11 (2013), S. 2956–2959. ISSN: 09203796. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2013.06.009.
- [33] Christian Julien u. a. „Lithium Batteries“. In: *Lithium Batteries*. Hrsg. von Christian Julien u. a. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 29–68. ISBN: 978-3-319-19107-2. DOI: 10.1007/978-3-319-19108-9{\textunderscore}2.
- [34] Hans Eric Melin. *State-of-the-art in reuse and recycling of lithium-ion batteries*. 2019. URL: <http://www.energimyndigheten.se/globalassets/forskning--innovation/overgripande/state-of-the-art-in-reuse-and-recycling-of-lithium-ion-batteries-2019.pdf>.
- [35] Duden. *Definiton Batterie*. URL: <https://www.duden.de/rechtschreibung/Batterie>.

- [36] Alexandre Chagnes und Pospiech Beata. „A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries“. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88.7 (2013), S. 1191–1199. ISSN: 02682575. DOI: 10.1002/jctb.4053.
- [37] Peter Bieker und Martin Winter. „Lithium-Ionen-Technologie und was danach kommen könnte“. In: *Chemie in unserer Zeit* 50.3 (2016), S. 172–186. ISSN: 00092851. DOI: 10.1002/ciuz.201600745.
- [38] Peter Bieker und Martin Winter. „Was braucht man für eine Super-Batterie?“ In: *Chemie in unserer Zeit* 50.1 (2016), S. 26–33. ISSN: 00092851. DOI: 10.1002/ciuz.201500713.
- [39] Ehsan Rahimzei, Kerstin Sann und Moritz Vogel. *Kompendium: Li-Ionen-Batterien: Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen*. 2015. URL: <https://www.dke.de/resource/blob/933404/3d80f2d93602ef58c6e28ade9be09-3cf/kompendium-li-ionen-batterien-data.pdf>.
- [40] Kristina Edström u. a. *Battery 2030+ Roadmap*. 2020. DOI: 10.33063/diva2-1452023.
- [41] Yasin Emre Durmus u. a. „Side by Side Battery Technologies with Lithium–Ion Based Batteries“. In: *Advanced Energy Materials* 10.24 (2020), S. 2000089. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.202000089.
- [42] Peter G. Bruce u. a. „Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage“. In: *Nature materials* 11.1 (2011), S. 19–29. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat3191.
- [43] Tobias Placke u. a. „Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 21.7 (2017), S. 1939–1964. ISSN: 1432-8488. DOI: 10.1007/s10008-017-3610-7.
- [44] Weiguang Lv u. a. „A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.2 (2018), S. 1504–1521. ISSN: 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03811.
- [45] Velázquez-Martínez u. a. „A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective“. In: *Batteries* 5.4 (2019), S. 68. DOI: 10.3390/batteries5040068.
- [46] Arno Kwade und Jan Diekmann. *Recycling of Lithium-Ion Batteries: The LitoRec Way*. Cham: Springer International Publishing, 2018. ISBN: 978-3-319-70571-2. DOI: 10.1007/978-3-319-70572-9.
- [47] Accurec Recycling GmbH. *Recycling of Lithium Batteries and Accumulators: Process Description*. 2020.
- [48] TES-AMM. *Battery Recycling*. 2021. URL: <https://www.tes-amm.com/battery-recycling>.

- [49] Christian Hanisch u. a. „Recycling of Lithium-Ion Batteries“. In: *Handbook of Clean Energy Systems*. Hrsg. von Jinyue Yan. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2015, S. 1–24. ISBN: 9781118991978. DOI: 10.1002/9781118991978.hces221.
- [50] BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. *Amts- und Mitteilungsblatt: Amtliche Bekanntmachungen Band 44*. 2014. URL: <https://tes.bam.de/TES/Content/DE/Downloads/ggr-017.html>.
- [51] William McLaughlin und Terry S. Adams. „Li reclamation process“. Pat. 5,888,463. 1999.
- [52] T. Georgi-Maschler u. a. „Development of a recycling process for Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 207 (2012), S. 173–182. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.152.
- [53] Daniel Cheret und Sven Santen. „Battery Recycling“. Pat. US 7,169,206 B2. 2007.
- [54] Andrea Vezzini. „Manufacturers, Materials and Recycling Technologies“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, 2014, S. 529–551. ISBN: 9780444595133. DOI: 10.1016/B978-0-444-59513-3.00023-6.
- [55] Carola Krause. : *TES-AMM Central Europe GmbH, Recklinghausen: Telefonat*. Hrsg. von Dennis Gellenbeck. 2021.
- [56] Raymond Eller Kirk und Donald Frederick Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*. New York, NY: Wiley, 2003. ISBN: 9780471238966. DOI: 10.1002/0471238961.
- [57] Tobias Elwert. „Hydrometallurgy 1 -Introduction“. Vorlesungsskript. Tu Clausthal, 2018.
- [58] Neila Djoudi, Marie Le Page Mostefa und Hervé Muhr. „Precipitation of Cobalt Salts for Recovery in Leachates“. In: *Chemical Engineering & Technology* 42.7 (2019), S. 1492–1499. ISSN: 0930-7516. DOI: 10.1002/ceat.201800696.
- [59] José Castro Díaz. *Environmentally sound management of end-of-life batteries from electric-drive vehicles in North America*. Project report. Montreal, Quebec: Commission for Environmental Cooperation, 2015. ISBN: 978-2-89700-110-0.
- [60] Linda L. Gaines und Jennifer B. Dunn. „Lithium-Ion Battery Environmental Impacts“. In: *Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, 2014, S. 483–508. ISBN: 9780444595133. DOI: 10.1016/B978-0-444-59513-3.00021-2.
- [61] C. Hanisch, T. Elwert und L. Brückner. „Verfahren zum verwerten von Lithium-Batterien“. Pat. EP3517641B1. 30.4.2018.
- [62] Elwert, T., Goldmann, D., Schirmer, T., Strauss, K. *Recycling von Li-Ionen-Traktionsbatterien: Das Projekt LiBRi*. 2011. URL: https://www.vivis.de/wp-content/uploads/RuR5/2012_RuR_679_690_Elwert_Goldmann.pdf.
- [63] Hans Martens und Daniel Goldmann. „Batterierecycling“. In: *Recyclingtechnik*. Hrsg. von Hans Martens und Daniel Goldmann. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016, S. 477–500. ISBN: 978-3-658-02785-8. DOI: 10.1007/978-3-658-02786-5{\textunderscore}14.

- [64] S. Sloop. „Reintroduction of Lithium into recycled Battery Material“. Pat. US 9,287,552 B2. 2016.
- [65] Steve Sloop u. a. „A direct recycling case study from a lithium-ion battery recall“. In: *Sustainable Materials and Technologies* 25 (2020), e00152. ISSN: 22149937. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00152.
- [66] Haiyang Zou u. a. „A novel method to recycle mixed cathode materials for lithium ion batteries“. In: *Green Chemistry* 15.5 (2013), S. 1183. ISSN: 1463-9262. DOI: 10.1039/c3gc40182k.
- [67] Eric Gratz u. a. „A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 262 (2014), S. 255–262. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.126.
- [68] Qina Sa u. a. „Synthesis of high performance $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ from lithium ion battery recovery stream“. In: *Journal of Power Sources* 282 (2015), S. 140–145. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.046.
- [69] W. Novis Smith und Scott Swoffer. „Recovery of lithium ion batteries“. Pat. US 8,616,475 B1. 2013.
- [70] Liang Chen u. a. „Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries“. In: *Hydrometallurgy* 108.1-2 (2011), S. 80–86. ISSN: 0304386X. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.02.010.
- [71] Antti Porvali u. a. „Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste“. In: *Resources, Conservation and Recycling* 142 (2019), S. 257–266. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.11.023.
- [72] Christian Ekberg und Martina Petranikova. „Lithium Batteries Recycling“. In: *Lithium Process Chemistry*. Elsevier, 2015, S. 233–267. ISBN: 9780128014172. DOI: 10.1016/B978-0-12-801417-2.00007-4.